



СЭВЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ВЗАИМОПОМОЩИ

**СТАНДАРТ СЭВ
СТ СЭВ 3365—81**

УДОБРЕНИЯ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ

Цена 3 коп.

1984

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 марта 1983 г. № 1543 стандарт Совета Экономической Взаимопомощи СТ СЭВ 3365—81 «Удобрения с микроэлементами. Методы определения содержания меди»

введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта СССР

в договорно-правовых отношениях по сотрудничеству

с 01.07.83

| | | |
|---|---|-----------------------|
| СОВЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ВЗАИМОПОМОЩИ | СТАНДАРТ СЭВ | СТ СЭВ 3365—81 |
| | УДОБРЕНИЯ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ | |
| | Методы определения содержания меди | Группа Л19 |

Настоящий стандарт СЭВ устанавливает методы определения содержания общей меди:

- фотометрический с применением N, N-диэтилдитиокарбамата натрия — при содержании меди от 0,02 до 0,4%;
- атомно-абсорбционный — при содержании меди от 0,1 до 0,5%;
- полярографический — при содержании меди от 0,02 до 0,10%.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. При испытании удобрений, в которых содержание меди находится вне указанных в настоящем стандарте СЭВ пределов, допускается отбирать такую массу навески или аликвотную часть, чтобы концентрация испытуемого раствора соответствовала условиям испытания настоящего стандарта СЭВ.

1.2. Присутствующие в удобрениях органические вещества перед испытанием удаляют упариванием с серной кислотой.

1.3. В стандартах СЭВ на конкретный вид удобрения допускается уточнять условия разложения проб.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ N, N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НАТРИЯ

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплекса меди с N, N-диэтилдитиокарбаматом натрия, экстракции его четыреххлористым углеродом или хлороформом и фотометрическом измерении оптической плотности экстракта при длине волны 436 нм.

Примечание. Допускается применять N, N-диэтилдитиокарбамат свинца.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

2.2.1. При проведении испытания применяют реактивы квалификации «чистый для анализа» (ч. д. а) и дистиллированную воду.

Утвержден Постоянной Комиссией по сотрудничеству
в области стандартизации
Гавана, декабрь 1981 г.

2.2.2. Для проведения испытания применяют:

1) фотоколориметр или спектрофотометр с кюветами с соответствующей толщиной поглощающего свет слоя;

2) сито с квадратными отверстиями с размером стороны не более 0,25 мм или с круглыми отверстиями диаметром не более 0,3 мм;

3) аммиак, 10%-ный раствор, готовят по п. 2.4 СТ СЭВ 435—77;

4) тимоловый синий, щелочной раствор индикатора; готовят по п. 2.1.35 СТ СЭВ 809—77;

5) углерод четыреххлористый, бидистиллированный;

6) хлороформ;

7) натрия N, N-диэтилдитиокарбамат раствор; готовят следующим образом: 1 г N, N-диэтилдитиокарбамата натрия, взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят объем водой до метки. В случае помутнения раствор фильтруют. Хранят раствор в холодильнике в бутылки из темного стекла. Раствор устойчив в течение 7 дней;

8) кислоту серную, растворы 1+1 и $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/dm}^3$ (2 н);

9) соль динатриевую этилендиаминтетрауксусной кислоты (ди-Na-ЭДТА), лимоннокислый раствор; готовят следующим образом: 20 г лимоннокислого аммония и 5 г ди-Na-ЭДТА, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят объем водой до метки. С целью очистки раствора добавляют 0,1 см³ раствора N, N-диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют четыреххлористым углеродом или хлороформом. Экстрагирование проводят дважды;

10) медь, основной раствор, содержащий 0,1 мг меди в 1 см³ раствора; готовят следующим образом: 0,393 г сернокислой меди, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взвешенные с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в 100 см³ раствора серной кислоты концентрацией 2 mol/dm^3 в мерной колбе вместимостью 1 dm³ и доводят объем водой до метки;

11) медь, раствор сравнения, содержащий 0,002 мг меди в 1 см³ раствора; готовят следующим образом: 5 см³ основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят объем до метки раствором серной кислоты, концентрацией 2 mol/dm^3 . Раствор готовят перед употреблением;

12) кислоту соляную, раствор 1+1.

2.3. Подготовка к испытанию

2.3.1. Для испытания пробу массой 50—100 г растирают в ступке и просеивают через сито.

2.3.2. Для гигроскопичных и жидких удобрений метод подготовки пробы для испытания устанавливают в стандарте СЭВ на конкретный вид удобрения.

2.3.3. При отсутствии в удобрении органических веществ 5 g пробы взвешивают с погрешностью не более 0,001 g, переносят в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 50 см³ воды, 20 см³ раствора соляной кислоты, нагревают до кипения и кипятят в течение нескольких минут, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем водой до метки, перемешивают и при необходимости фильтруют через сухую фильтровальную бумагу средней плотности в сухую посуду — раствор А.

Отбирают 5 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем водой до метки и перемешивают — раствор В.

Одновременно таким же образом, применяя те же реактивы и в тех же количествах, но без испытуемой пробы, готовят контрольные растворы:

раствор А' — эквивалент раствора А.

раствор В' — эквивалент раствора В.

2.3.4. При наличии в удобрении органических веществ 5 g пробы взвешивают с погрешностью не более 0,001 g, переносят в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, добавляют 10 см³ раствора серной кислоты 1+1 и упаривают до момента выделения густого белого дыма, охлаждают, добавляют 50 см³ воды, 5 см³ раствора соляной кислоты и, поступая далее, как указано в п. 2.3.3, получают раствор С.

Отбирают 5 см³ раствора С в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем водой до метки и перемешивают — раствор Д.

Одновременно таким же образом, применяя те же растворы и в тех же количествах, но без испытуемой пробы, готовят контрольные растворы:

раствор С' — эквивалент раствора С;

раствор Д' — эквивалент раствора Д.

2.3.5. Для построения градуировочного графика в восемь делительных воронок вместимостью 100 см³ последовательно отбирают по 10 см³ лимоннокислого раствора ди-Na-ЭДТА, раствор сравнения и раствор серной кислоты концентрацией 2 mol/dm³ в количествах, указанных в таблице.

| Количество раствора сравнения, см ³ | Соответствующая масса меди, мг | Количество раствора серной кислоты, см ³ |
|--|--------------------------------|---|
| 0 | 0 | 25 |
| 1 | 0,002 | 24 |
| 2,5 | 0,005 | 22,5 |
| 5 | 0,010 | 20 |
| 10 | 0,020 | 15 |
| 15 | 0,030 | 10 |
| 20 | 0,040 | 5 |
| 25 | 0,050 | 0 |

В воронки добавляют по 2 капли раствора тимолового синего и раствора аммиака до получения зеленого или голубовато-зеленого окрашивания растворов. Растворы охлаждают и добавляют по 1 см³ раствора N, N-диэтилдитиокарбамата натрия и 15 см³ четыреххлористого углерода или хлороформа, содержимое энергично встряхивают в течение 2 мин и оставляют стоять до расслоения жидкости. Затем помещают в трубку делительных воронок кусочек ваты и выпускают органический слой в сухие кюветы. Необходимо избегать избыточного освещения растворов. Немедленно измеряют оптическую плотность экстрактов по отношению к раствору, приготовленному тем же способом, но не содержащему меди. На основании полученных значений оптической плотности строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание меди в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие значения оптической плотности.

2.4. Проведение испытания

В делительную воронку отбирают 5 см³ раствора В или Д, приготовленных по пп. 2.3.3 или 2.3.4, добавляют 10 см³ лимоннокислого раствора ди-Na-ЭДТА, 2 капли раствора тимолового синего и далее проводят испытание, как указано в п. 2.3.5. Оптическую плотность измеряют по отношению к хлороформу. На основании полученного значения оптической плотности по градуировочному графику определяют содержание меди в испытуемом растворе в миллиграммах.

Одновременно проводят испытание контрольных растворов В или Д', приготовленных по пп. 2.3.3 или 2.3.4, таким же образом и с теми же реактивами, что и при испытании пробы удобрения.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. Содержание меди (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 100 \cdot 100}{M \cdot 5 \cdot 5 \cdot 1000} \cdot 100, \quad (1)$$

где M — масса навески испытуемой пробы, g;

M_1 — содержание меди в испытуемом растворе, найденное по градуировочному графику, mg;

M_2 — содержание меди в контрольном растворе, найденное по градуировочному графику, mg;

$\frac{100 \cdot 100}{5 \cdot 5}$ — фактор разбавления испытуемого раствора.

2.5.2. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми в абсолютных процентах устанавливают в стандарте СЭВ на конкретный вид удобрения.

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на селективном поглощении резонансного излучения, испускаемого лампой с полым медным катодом при длине волны 324,8 нм атомами меди, образующимися при распылении в ацетилено-воздушном пламени испытуемого раствора.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

3.2.1. При проведении испытания применяют реактивы квалификации «чистый для анализа» (ч.д. а.) и дистиллированную воду, дважды перегнанную (бидистиллят) по п. 2.26 СТ СЭВ 435—77.

Все растворы хранят в полиэтиленовых бутылках. Полиэтиленовые бутылки и лабораторное стекло промывают раствором соляной кислоты 1+1, а затем три раза дистиллированной водой.

Для приготовления растворов рекомендуется применять одну и ту же посуду.

3.2.2. Для проведения испытания применяют:

1) спектрофотометр атомно-абсорбционный любого типа;
2) кислоту серную, растворы 1+1 и $c \left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \right) = 0,001 \text{ mol/dm}^3$ (0,001 н);

3) кислоту соляную, раствор 1+1;

4) медь, основной раствор, содержащий 1 мг меди в 1 см³ раствора; готовят по п. 2.1.29 СТ СЭВ 810—77;

5) медь, раствор сравнения, содержащий 0,01 мг меди в 1 см³; готовят следующим образом: 10 см³ основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 dm³ и доводят объем до метки раствором серной кислоты концентрацией 0,001 mol/dm³. Раствор используют свежеприготовленным.

3.3. Подготовка к испытанию

3.3.1. При подготовке к измерению вкладывают в спектрофотометр медную лампу, устанавливают монохроматор на длину волны 324,8 нм, включают и стабилизируют. Далее устанавливают поток воздуха и ацетилена, регулируют чувствительность и щель для абсорбции меди.

3.3.2. Для подготовки испытуемого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают 2 см³ раствора А или С, приготовленных по пп. 2.3.3 или 2.3.4, и доводят объем водой до метки.

Одновременно таким же образом готовят контрольный раствор А' или С', приготовленные по пп. 2.3.3 или 2.3.4.

3.3.3. Для построения градуировочного графика в три мерные колбы вместимостью 100 см³ отбирают 10; 25; 50 см³ раствора сравнения, что соответствует 0,10; 0,25; 0,50 мг меди, при отсутствии органических веществ добавляют 0,4 см³ раствора соляной кислоты 1+1 или в случае присутствия органических веществ—0,2 см³

раствора серной кислоты 1+1 и 0,1 см³ раствора соляной кислоты 1+1 и доводят объем водой до метки. Растворы устойчивы в течение 7 дней. В определенных по п. 3.3.1 оптимальных условиях измерения абсорбции меди устанавливают нуль абсорбции, фотометрируя раствор, приготовленный тем же способом, но не содержащий меди, а затем измеряют абсорбцию растворов сравнения.

По полученным значениям абсорбции строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание меди в растворах сравнения в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им значения абсорбции.

3.4. Проведение испытания

В определенных по п. 3.3.1 оптимальных условиях измерения абсорбции меди устанавливают нуль абсорбции, фотометрируя воду. Затем измеряют абсорбцию испытуемого и контрольного растворов, приготовленных по п. 3.3.2. После каждого измерения абсорбции спектрофотометр регулируют на нуль, фотометрируя воду. Для каждой серии измерений испытуемого и контрольного растворов проверяют соответствующие точки градуировочного графика. На основании полученных значений абсорбции испытуемого и контрольного растворов по градуировочному графику определяют содержание меди в миллиграммах.

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Содержание меди (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 100}{M \cdot 2 \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2)$$

где M — масса навески испытуемой пробы, g;

M_1 — содержание меди в испытуемом растворе, найденное по градуировочному графику, mg;

M_2 — содержание меди в контрольном растворе, найденное по градуировочному графику, mg;

$\frac{100}{2}$ — фактор разбавления испытуемого раствора.

3.5.2. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми в абсолютных процентах устанавливают в стандарте СЭВ на конкретный вид удобрения.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на получении в определенных условиях полярографической волны, высота которой пропорциональна содержанию меди в испытуемой пробе.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

4.2.1. При проведении испытания применяют реактивы квалификации «чистый для анализа» (ч.д.а.) и дистиллированную воду.

4.2.2. Для проведения испытания применяют:

- 1) полярограф с капельным ртутным электродом;
- 2) кислоту серную, концентрированную и раствор c ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$) = $=0,001 \text{ mol/dm}^3$ (0,001 н);
- 3) медь, основной раствор, содержащий 1 мг меди в 1 см³ раствора, готовят по п. 2.1.29 СТ СЭВ 810—77;
- 4) медь, раствор сравнения, содержащий 0,1 мг меди в 1 см³ раствора, готовят следующим образом: 10 см³ основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки раствором серной кислоты концентрацией $0,001 \text{ mol/dm}^3$;
- 5) фосфаты, раствор, содержащий 5 г P_2O_5 в 1 dm³, готовят следующим образом: 9,58 г однозамещенного фосфорнокислого калия, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 100—105°C, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, переносят в мерную колбу вместимостью 1 dm³ и доводят объем водой до метки;
- 6) ртуть металлическая;
- 7) азот.

4.3. Подготовка к испытанию

4.3.1. Для приготовления испытуемого раствора в чашке из термостойкого стекла или фарфора взвешивают с погрешностью не более 0,001 г такую навеску пробы, приготовленной по п. 2.3.1, чтобы содержание меди в ней составляло 2—10 мг, добавляют 5—10 см³ концентрированной серной кислоты, выпаривают на песочной бане до появления густого белого дыма, растворяют остаток в воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем водой до метки.

Примечание. В случае испытания жидкого удобрения отмеренное количество осторожно выпаривают и далее поступают, как описано выше.

4.3.2. Для построения градуировочного графика в пять мерных колб вместимостью 100 см³ отбирают 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 см³ раствора сравнения, что соответствует 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мг меди, добавляют по 20 см³ фосфатного раствора и доводят объем водой до метки. Отбирают 25 см³ приготовленного раствора, помещают в полярографическую ячейку над ртутью, продувают азотом в течение 10 мин для удаления кислорода, вставляют капельный ртутный электрод и полярографируют с начальным потенциалом 0V, снимая полярограмму каждого раствора и измеряя высоту полярографических волн. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание меди в миллиграммах, а на оси ординат — высоту полярографической волны в миллиметрах.

4.4. Проведение испытания

Отбирают 20 см³ испытуемого раствора, приготовленного по п. 4.3.1, в колбу вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ фосфатного раствора и доводят объем водой до метки. Из этого раствора отбирают 25 см³ и далее поступают как в п. 4.3.2. По полученному значению высоты полярографической волны на градуировочном графике определяют содержание меди в испытуемом растворе в миллиграммах.

4.5. Обработка результатов

4.5.1. Содержание меди (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{M_1 \cdot 100}{M \cdot 20 \cdot 1000} \cdot 100, \quad (3)$$

где M — масса навески испытуемой пробы, g;

M_1 — содержание меди в испытуемом растворе, найденное по градуировочному графику, mg;

$\frac{100}{20}$ — фактор разбавления испытуемого раствора.

4.5.2. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми в абсолютных процентах устанавливают в стандарте СЭВ на конкретный вид удобрения.

К о н е ц

ИНФОРМАЦИОННОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

При отсутствии соответствующих стандартов СЭВ используют нормативно-технические или другие документы в соответствии с национальными законодательствами стран—членов СЭВ участниц Конвенции.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. Автор — делегация ПНР в Постоянной Комиссии по сотрудничеству в области химической промышленности.
2. Тема 14 130 05 3—77.
3. Стандарт СЭВ утвержден на 50-м заседании ПКС.
4. Сроки начала применения стандарта СЭВ:

| Страны — члены СЭВ | Сроки начала применения стандарта СЭВ | |
|--------------------|--|----------------------|
| | в договорно-правовых отношениях по экономическому и научно-техническому сотрудничеству | в народном хозяйстве |
| НРБ | Январь 1984 г. | Январь 1984 г. |
| ВНР | Январь 1984 г. | Январь 1985 г. |
| СРВ | | |
| ГДР | Январь 1983 г. | Январь 1984 г. |
| Республика Куба | | |
| МНР | | |
| ПНР | Январь 1983 г. | Январь 1984 г. |
| СРР | — | — |
| СССР | Июль 1983 г. | — |
| ЧССР | Июль 1983 г. | Январь 1984 г. |

5. Срок первой проверки — 1990 г., периодичность проверки — 5 лет.

Редактор *А. С. Пшеничная*
Технический редактор *А. Г. Каширин*
Корректор *И. Л. Асауленко*

Сдано в наб. 14.09.83
0,80 уч.-изд. л.

Подп. к печ. 18.01.84
Тир. 4000

0,75 п. л.

0,75 усл. кр.-отт.
Цена 3 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тшп. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1110