ГОСТ Р 51301—99

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ

Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2010

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Аккредитованной Научно-исследовательской лабораторией микропримесей Томского политехнического университета, ООО «НПП Техноаналит», аккредитованной метрологической службой НИЛ Микропримесей ТПУ и Томским центром стандартизации, метрологии и сертификации; ТОО НПВП «ИВА» при Уральском государственном экономическом университете и химико-аналитической лабораторией ДорЦСЭН (г. Екатеринбург); Учебно-научно-производственным коллективом «Аналит» Кубанского государственного университета (г. Краснодар); доработан с участием аккредитованной испытательной лаборатории Томского центра стандартизации, метрологии и сертификации; аналитической группой лаборатории завода «Солнечный» (г. Омск)

Метрологическая экспертиза и аттестация методик проведена Уральским НИИ Метрологии

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

3 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 2 августа 1999 г. № 230-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2010 г.

© ИПК Издательство стандартов, 1999
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2010

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агенстства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Определения, обозначения и сокращения 3
4 Сущность метода инверсионной вольтамперометрии 3
5 Характеристика погрешности результатов измерений 4
6 Требования к выполнению измерений 5
7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы 6
8 Подготовка к выполнению измерений 7
9 Подготовка проб к ИВ-измерениям 11
10 Проведение измерений 13
11 Вычисление и оформление результатов анализа 17
12 Контроль точности результатов анализа 18
Приложение А Библиография 21

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ

Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

Food-stuffs and food raw materials.
Anodic stripping voltammetric methods of toxic traces elements determination
(cadmium, lead, copper and zinc)

Дата введения 2000—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на продукты пищевые и продовольственное сырье и устанавливает инверсионно-вольтамперометрические методы одновременного определения в них содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2405—88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4165—78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4174—77 Реактивы. Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212—76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4236—77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4456—75 Реактивы. Кадмий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520—78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия

ГОСТ 4658—73 Ртуть. Технические условия

ГОСТ 5667—65 Хлеб и хлебобулочные изделия. Правила приемки, методы отбора образцов, методы определения органолептических показателей и массы изделий

ГОСТ 5848—73 Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7269—79 Мясо. Методы отбора образцов и органолептические методы определения свежести

ГОСТ 7631—2008 Рыба, нерыбные объекты и продукты из них. Методы определения органолептических и физических показателей

Издание официальное

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9736—91 Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 9792—73* Колбасные изделия и продукты из свинины, баранины, говядины и мяса других видов убойных животных и птиц. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 10054—82 Шкурка шлифованная. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13586.3—83** Зерно. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 13861—89 (ИСО 2503—83) Редукторы для газоплазменной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 15150—69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды

ГОСТ 17435—72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 17792—72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 19908—90 Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20490—75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 21400—75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

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 26809—86 Молоко и молочные продукты. Правила приемки, методы отбора и подготовки проб к анализу

ГОСТ 26929—94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов

ГОСТ 27668—88 Мука и отруби. Приемка и методы отбора проб

ГОСТ 29225—91 (ИСО 1775—75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30004.2—93 Майонезы. Правила приемки и методы испытаний

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р 51944—2002 Мясо птицы. Методы определения органолептических показателей, температуры и массы

ГОСТ Р 52062—2003 Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб.

ГОСТ Р 52179—2003 Маргарины, жиры для кулинарии, кондитерской, хлебопекарной и молочной промышленности. Правила приемки и методы контроля

ГОСТ Р 52377—2005 Изделия макаронные. Правила приемки и методы определения качества.

---

* На территории Российской Федерации дополнительно действует ГОСТ Р 51447—99.

** На территории Российской Федерации дополнительно действует ГОСТ Р 50436—92.

*** С 1 июля 2002 г. действует ГОСТ 24104—2001 (На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008).

3 Определения, обозначения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

аттестованная смесь (АС): Средство измерения в виде смеси веществ, не предназначенное для серийного производства, метрологические характеристики которого установлены методом аттестации по процедуре приготовления [1]. АС готовят на месте применения в соответствии с методикой, регламентированной в утвержденной документации;

основной раствор: Раствор ионов компонента, приготовленный из ГСО или реактива, необходимый для приготовления аттестованной смеси;

вольтамперограмма: Кривая зависимости тока анодного растворения элементов от потенциала электрода.

3.2 В настоящем стандарте применяют следующие сокращения:

ИВ-инверсионно-вольтамперометрические или инверсионная вольтамперометрия;

АС — аттестованная смесь;

ВА — вольтамперная;

УФ — ультрафиолетовое;

ОР — основной раствор вещества;

ГСО — государственный стандартный образец.

4 Сущность метода инверсионной вольтамперометрии

Количественный химический анализ проб пищевых продуктов и продовольственного сырья на содержание токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка) основан на инверсионно-вольтамперометрическом методе определения массовых концентраций элементов в растворе подготовленной пробы.

Общая схема анализа проб методом ИВ представлена на рисунке 1.

Рисунок 1

Способы (I, II, III) подготовки проб к ИВ-измерениям приведены в разделе 9 настоящего стандарта. Объекты анализа условно разделены на группы: 1 — «твердые» продукты; 2 — молоко и молочные продукты; 3 — алкогольные и безалкогольные напитки.

Метод ИВ-измерений основан на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при задаваемом потенциале предельного диф-

фузионного тока, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Процесс электроосаждения элементов на индикаторном электроде проходит при заданном потенциале электролиза в течение заданного времени электролиза. Электрорастворение элементов с поверхности электрода проводят в режиме меняющегося потенциала (линейном или другом) при заданной чувствительности прибора.

Регистрируемая вольтамперограмма содержит аналитические сигналы (максимальные анодные токи) определяемых элементов. Аналитический сигнал элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента. Массовые концентрации элементов в испытуемом растворе пробы определяют по методу добавок АС определяемых элементов.

Диапазоны определяемых массовых концентраций элементов и величины навесок или объемов для различных проб пищевых продуктов и продовольственного сырья приведены в таблице 1. Если содержание элементов в пробе выходит за верхние границы диапазонов определяемых концентраций, допускается разбавление (до 5 раз) подготовленной к ИВ-измерению пробы или взятие меньшей аликвоты для ИВ-измерения подготовленной пробы.

Таблица 1 — Диапазоны определяемых концентраций элементов и величины навесок (объемов) проб для различных видов пищевых продуктов и продовольственного сырья

Группа объекта	Объект анализа	Навеска, г, или объем, $см^3$			Элемент	Диапазон определяемых массовых концентраций элемента, мг/кг или мг/$дм^3$		
		Способ				Способ		
		I	II	III		I	II	III
1	Плоды, овощи и продукты их переработки	1—2	5	5	Cd	0,05—50	0,01—5,0	0,002—5,0
	Мясо, рыба, яйца и продукты их переработки	1—2	5	4—5	Pb	0,04—10	0,02—5,0	0,02—50
	Мука, крупа, зерно и продукты их переработки	2—4	5	2	Cu	0,05—30	0,2—100	0,6—200
	Хлеб, хлебобулочные и кондитерские изделия	2—4	5	5	Zn	1,0—100	2,5—250	1,0—400
	Чай, кофе, какао	2—4	5	5				
2	Молоко и молочные продукты	1—2	5	4	Cd Pb Cu Zn	0,005—1,5 0,02—2,0 0,1—15 0,2—50	0,01—5,0 0,02—5,0 0,2—100 2,5—250	0,002—5,0 0,02—50 0,6—200 1,0—400
3	Алкогольные и безалкогольные напитки	0,5—2	25	5	Cd Pb Cu Zn	0,001—0,02 0,004—0,2 0,002—2,0 0,01—20	0,002—1,0 0,004—1,0 0,04—20 0,5—50	0,002—5,0 0,02—50 0,6—200 1,0—400

5 Характеристика погрешности результатов измерений

Пределы относительной погрешности результатов определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка) в пробах пищевых продуктов и продовольственного сырья методами ИВ приведены в таблице 2.

При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении измерений в точном соответствии с методикой анализа относительная погрешность (и ее составляющие) результатов анализа для всех диапазонов определяемых концентраций (содержаний) элементов при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 — Значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих для каждого результата анализа (X, мг/кг или мг/дм^3) при доверительной вероятности $P = 0,95$ для группы объектов

Способ подготовки пробы	Группа объекта	Наименование элемента и диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Значение относительной погрешности и ее составляющих:*)		
			$\pm\delta$, %	$\sigma\left\{\begin{matrix}o\\ \delta\end{matrix}\right\}$, %	$\pm\delta_c$, %
I	1	Кадмий от 0,05 до 50 включ.	32	15	12
		Свинец от 0,04 до 10 включ.	35	17	10
		Медь от 0,05 до 30 включ.	38	18	13
		Цинк от 1,0 до 100 включ.	33	16	10
	2	Кадмий от 0,005 до 1,5 включ.	32	15	12
		Свинец от 0,02 до 2,0 включ.	40	20	10
		Медь от 0,1 до 1,5 включ.	31	15	10
		Цинк от 0,2 до 50 включ.	29	14	10
	3	Кадмий от 0,001 до 0,02 включ.	37	18	10
		Свинец от 0,004 до 0,2 включ.	29	14	10
		Медь от 0,002 до 2,0 включ.	30	14	12
		Цинк от 0,01 до 20 включ.	35	17	10
II	1, 2, 3	Кадмий от 0,002 до 5,0 включ.	42	20	16
		Свинец от 0,004 до 5,0 включ.	49	23	19
		Медь от 0,04 до 100 включ.	38	17	18
		Цинк от 0,5 до 250 включ.	30	14	12
III	1, 2, 3	Кадмий от 0,002 до 5,0 включ.	47	22	18
		Свинец от 0,02 до 50 включ.	43	20	18
		Медь от 0,6 до 200 включ.	39	18	16
		Цинк от 1,0 до 400 включ.	42	19	20

*) $\pm\delta$ — характеристика относительной погрешности, т.е. границы интервала, в котором относительная погрешность находится с заданной вероятностью;

$\sigma\left\{\begin{matrix}o\\ \delta\end{matrix}\right\}$ — характеристика относительной случайной составляющей погрешности, т. е. среднее квадратическое отклонение относительной случайной составляющей погрешности;

$\pm\delta_c$ — характеристика относительной систематической составляющей погрешности, т. е. границы интервала, в котором относительная систематическая составляющая погрешности находится с заданной вероятностью.

6 Требования к выполнению измерений

6.1 Условия безопасного проведения работ

6.1.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

6.1.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

6.1.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.2 Требования к квалификации операторов

Измерения может проводить химик-аналитик, владеющий техникой вольтамперометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

6.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

- температура окружающего воздуха (25 ± 10) °С;
- атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- относительная влажность (65 ± 15) %;
- частота переменного тока (50 ± 5) Гц;
- напряжение в сети (220 ± 10) В.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы

При выполнении измерений и проведении количественного химического анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Серийный полярограф (РА-2, ПУ-1) в комплекте с двухкоординатным самописцем и цифровым вольтметром типа Ф-203 [2];

или анализатор вольтамперометрический СТА [3] в комплекте с IBM-совместимым компьютером;

или анализатор вольтамперометрический ТА-1 [4] в комплекте с IBM-совместимым компьютером;

или анализатор инверсионный вольтамперометрический ИВА [5] в комплекте с регистрирующим двухкоординатным самописцем типа ПДА-1 [6] или в комплекте с компьютером типа IBM PC AT с процессором 80386DX и выше.

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в настоящем стандарте.

7.1.2 Ячейка электролитическая, в состав которой входят:

- сменные стаканчики-электролизеры из кварцевого стекла вместимостью 15—20 $см^3$ или стакан стеклянный вместимостью 50 $см^3$ В-1-50ТС по ГОСТ 25336, который выполняет функции электролизера;
- электрод индикаторный: ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути 10—20 мкм и рабочей поверхностью 0,03—0,2 $см^3$ или графитсодержащий, или вращающийся дисковый стеклоуглеродный электрод или электрод из углеситала;
- электрод сравнения: хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм или хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда по ГОСТ 17792;
- электрод вспомогательный: стержень из стеклоуглерода диаметром 0,2—0,5 см или тигель стеклоуглеродный вместимостью 50 $см^3$ [7], который выполняет функции электролизера.

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 13861 с манометром (250 ± 1) атм по ГОСТ 2405 (способ I) или магнитная мешалка (способ II).

7.1.4 Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

7.1.5 Дозаторы типа ДП-1-50, ДП-1-200, ДП-1-1000 или другие с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл.

7.1.6 Шланги полиэтиленовые или резиновые для подвода инертного газа к ячейке (способ I).

7.1.7 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

7.1.8 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150 °С с погрешностью ± 5 °С.

7.1.9 Муфельная печь типа ПМ-8 или МР-64-02-15 по ГОСТ 9736 или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600 °С с погрешностью ± 25 °С.

7.1.10 Центрифуга лабораторная марки ОПн-8.

7.1.11 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150 или [8].

7.1.12 Выпарительная чашка N3 вместимостью 100,0 $см^3$ по ГОСТ 29225 (способ II).

7.1.13 Щипцы тигельные [9].

7.1.14 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

7.1.15 Бумага масштабно-координатная.

7.1.16 Бумага универсальная индикаторная.

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная с притертыми пробками 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0, 500 и 1000 $см^3$, цилиндры вместимостью 50,0, 10,0 $см^3$ и пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$.

7.2.3 Тигли или чаши фарфоровые лабораторные вместимостью 20—30 $см^3$ по ГОСТ 29225 или чашки или тигли кварцевые вместимостью 20—50 $см^3$ по ГОСТ 19908.

7.2.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.5 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов цинка, кадмия, свинца и меди с погрешностью не более 1 % отн. при $P = 0,95$. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 мг/см^3 и не более 10,0 мг/см^3.

Например, Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов:

- цинка ГСО 6085—91, ГСО 5237—90, ГСО 6084—91;
- кадмия ГСО 6690—93; ГСО 5222—90; ГСО 6070—91;
- свинца ГСО 6077—91; ГСО 5232—90; ГСО 6078—91;
- меди ГСО 2294—89; ГСО 5227—90; ГСО 6073—91 и др.

7.3.2 Цинк сернокислый 7-водный по ГОСТ 4174.

7.3.3 Кадмий сернокислый $\frac{8}{3}$-водный по ГОСТ 4456.

7.3.4 Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.

7.3.5 Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165.

7.3.6 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 ос. ч. или по ГОСТ 4204 х. ч.

7.3.7 Кислота муравьиная по ГОСТ 5848 х. ч. (способ 1).

7.3.8 Кислота соляная (хлористо-водородная) концентрированная по ГОСТ 14261 ос. ч. или по ГОСТ 3118 х. ч.

7.3.9 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 ос. ч. или по ГОСТ 4461 х. ч.

7.3.10 Кислота хлорная х. ч. [10].

7.3.11 Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

7.3.12 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328 х. ч.

7.3.13 Ртуть азотнокислая 1-водная $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ по ГОСТ 4520 х. ч. (способ II).

7.3.14 Натрий уксуснокислый 3-водный ос. ч. [11] (способ II).

7.3.15 Галлий азотнокислый 8-водный ($Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$) [12] ос. ч., либо галлий металлический [13] (способ II).

7.3.16 Вода бидистиллированная или дистиллированная по ГОСТ 6709, дополнительно перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты и 3 см^3 3 %-ного раствора калия марганцовокислого на 1,0 дм^3 воды).

7.3.17 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.18 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658 (способ 1).

7.3.19 Азот газообразный по ГОСТ 9293 ос. ч. или другой инертный газ массовой долей кислорода не более 0,03 % (способ 1).

7.3.20 Калий хлористый ос. ч. [14].

7.3.21 Спирт этиловый высшей очистки по ГОСТ 18300 (способ II).

7.3.22 Бумага индикаторная универсальная pH 1—14.

7.3.23 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные (синяя лента) [15].

7.3.24 Шкурка шлифовальная водостойкая зернистостью 40 мкм (М 40) по ГОСТ 10054.

7.3.25 Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая с зернистостью 20—28 мкм (ЛМ 28/20) [16].

7.3.26 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная с зернистостью 2—3 мкм (ЛМ 3/2) [17].

Все реактивы должны быть квалификации ос. ч. или х. ч. Реактивы по 7.3.2—7.3.5 применяются при отсутствии стандартных образцов.

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб продовольственного сырья и пищевых продуктов на анализ проводят в соответствии с ГОСТ или другим конкретным нормативным документом, регламентирующим отбор проб конкретных видов и типов продовольственного сырья и пищевых продуктов: по ГОСТ 26809 — отбор проб молока и молочных продуктов; по ГОСТ 13586.3, ГОСТ 27668 — проб зерна и продуктов его переработки; по ГОСТ 5667 — проб хлеба и хлебобулочных изделий; по ГОСТ Р 52377 — проб макаронных изделий; по ГОСТ Р 52179 — проб маргарина, жира и продуктов переработки; по ГОСТ 7269; ГОСТ 9792; ГОСТ Р 51944 и др. — проб мяса и мясных продуктов; по ГОСТ 7631 и др. — проб рыбы и продуктов их переработки; по ГОСТ Р 52062 — проб растительных масел; по ГОСТ 30004.2 — проб майонезов и др.

8.2 Подготовка приборов и электродов к работе

Подготовку и проверку полярографа или вольтамперометрических анализаторов, самописца, цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и по техническому описанию соответствующего прибора. Проверку работы приборов проводят согласно инструкции к прибору.

Подготовку электродов проводят согласно разделу 8.5.

8.3 Подготовка лабораторной посуды

8.3.1 Химическую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки и др. готовят одним из двух способов:

а) Промывают раствором соды (натрий двууглекислый), а затем азотной кислотой и бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в разбавленной (1 : 1) серной кислоте в течение 5—10 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 500—600 °С в течение 5—10 мин. Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

б) Стеклянную химическую посуду обезжиривают 10 %-ным водным раствором гидроокиси натрия в течение нескольких часов и ополаскивают бидистиллированной водой. Промывают в растворе 1,0 моль/дм^3 азотной кислоты и ополаскивают бидистиллированной водой. Затем посуду обрабатывают концентрированной серной кислотой и промывают бидистиллированной водой.

Стеклянный стакан (электролизер) после проведения анализа обрабатывают концентрированной серной кислотой и промывают бидистиллированной водой. Стеклянный стакан (электролизер) и электроды (индикаторный, вспомогательный, сравнения) перед использованием ополаскивают бидистиллированной водой, выдерживают в растворе хлористоводородной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 в течение 2—3 мин и вновь ополаскивают бидистиллированной водой.

8.3.2 Фарфоровые тигли (чаши) после обычной мойки обрабатывают горячим раствором азотной кислоты, затем промывают водопроводной и многократно ополаскивают дистиллированной водой, затем бидистиллированной водой.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 *Приготовление фоновых растворов*

В качестве фоновых растворов в разных методах ИВ-измерений (согласно разделу 10) используют различные электролиты. Фоновые растворы устойчивы в течение 6 мес. Их приготовление проводят по одному из способов:

8.4.1.1 При проведении пробоподготовки по способу I по 9.1 и ИВ-измерений с индикаторным ртутно-пленочным электродом (метод I по 10.1)

Раствор муравьиной кислоты (при использовании анализаторов с УФ-облучением пробы)

Готовится непосредственно в процессе проведения ИВ-измерений. Для этого в кварцевый стаканчик для ИВ-измерений помещают 10,0 см^3 бидистиллированной воды и (0,04—0,10) см^3 концентрированной муравьиной кислоты.

Раствор хлорида калия концентрации 0,1 моль/дм^3 (для анализа проб молока и молочных продуктов)

На аналитических весах берут навеску (0,746 ± 0,001) г хлорида калия, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Раствор хлористоводородной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 (для анализа твердых продуктов)

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 помещают 1,0 см^3 концентрированной (11 моль/дм^3) хлористоводородной кислоты и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.4.1.2 При проведении пробоподготовки по способу II по 9.2 и ИВ-измерений с индикаторным графитсодержащим электродом (метод II по 10.2)

Раствор хлористого натрия концентрации 3,5 моль/дм^3 солянокислый

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 приливают с помощью мерного цилиндра или бюретки 47,0 см^3 раствора гидроокиси натрия концентрации 7,5 моль/дм^3; 28,0 см^3 концентрированной хлористоводородной кислоты плотностью 1,19 г/см^3 и 20,0 см^3 бидистиллированной воды. Раствор перемешивают. Измеряют pH полученного раствора и доводят его кислотность до pH = (5 ± 1). Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

Раствор хлористого натрия солянокислый: 0,04 моль/дм^3 по хлористоводородной кислоте и 0,14 моль/дм^3 по натрию хлористому

В мерную колбу вместимостью 500,0 см^3 помещают с помощью пипеток или бюреток 20,0 см^3 раствора хлористоводородной кислоты концентрации 1,0 моль/дм^3 и 20,0 см^3 солянокислого раствора хлористого натрия концентрации 3,5 моль/дм^3. Объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой.

Раствор азотнокислой ртути массовой концентрации ионов ртути 1,0 мг/см³

На аналитических весах взвешивают в химическом стакане (0,1708 ± 0,0002) г азотнокислой ртути, приливают 0,2 см³ концентрированной азотной кислоты и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор азотнокислой ртути устойчив в течение 3 мес.

8.4.1.3 При проведении пробоподготовки по способу III по 9.3 и ИВ-измерений с индикаторным вращающимся дисковым стеклоуглеродным электродом или электродом из ситалла (метод III по 10.3)

Раствор хлористого калия и азотнокислой ртути солянокислый: 3,3 моль/дм³ по хлориду калия, 0,0005 моль/дм³ по азотнокислой ртути и 0,005 моль/дм³ по соляной кислоте

На аналитических весах взвешивают (0,0428 ± 0,0002) г азотнокислой ртути, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 см³, добавляют с помощью пипетки 10,0 см³ хлористоводородной кислоты концентрации 1,0 моль/дм³, доводят до метки насыщенным раствором хлорида калия. Раствор тщательно перемешивают.

8.4.2 *Основные растворы и аттестованные смеси, используемые для оценки содержания элементов в пробе*

8.4.2.1 Основные растворы, содержащие по 100,0 мг/дм³ цинка, кадмия, свинца и меди, следует готовить одним из двух способов:

а) приготовление из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/см³:

- в мерные колбы вместимостью 50,0 см³ вводят с помощью мерной пипетки по 5,0 см³ стандартного образца состава цинка, кадмия, свинца и меди (каждого металла в отдельную колбу) и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Следует использовать инструкцию по применению ГСО.

б) приготовление из солей металлов по ГОСТ 4212 (в отсутствии ГСО):

- на аналитических весах взвешивают с точностью до 0,0002 г навески соответствующих солей согласно таблице 3. В мерные колбы вместимостью 1000 см³ количественно переносят навески солей соответствующих металлов; добавляют с помощью мерной пипетки рекомендуемое в таблице 3 количество требуемой концентрированной кислоты и примерно 300 см³ бидистиллированной воды, растворяют навески солей металлов; растворы в колбах доводят до меток бидистиллированной водой.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 2 % отн.

Таблица 3 — Массы навесок реактивов для приготовления ОР

Реактив	Навеска, г	Предварительная подготовка реактива	Добавляемое количество кислоты, см³
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,4398	—	0,5 H_2SO_4
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	0,2281	—	0,5 H_2SO_4
$Pb(NO_3)_2$	0,1600	Высушивают при 105 °С	1,0 HNO_3
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,3929	—	1,0 H_2SO_4

Основные растворы устойчивы в течение 6 мес.

8.4.2.2 Аттестованные смеси АС-1, АС-2, АС-3 с содержанием по 10,0; 1,0 и 0,1 мг/дм³ каждого элемента готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см³ раствором хлористоводородной кислоты концентрации 0,01 моль/дм³ согласно таблице 4.

Таблица 4 — Приготовление аттестованных смесей

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм³	Объем, отбираемый для приготовления АС, см³	Концентрация приготовленной АС, мг/дм³	Код раствора	Погрешность, обусловленная процедурой приготовления, %
100,0	5,00	10,00	АС-1	2,0
10,0	5,00	1,00	АС-2	2,5
1,0	5,00	0,10	АС-3	3,0

АС-1 устойчив в течение 30 дней; АС-2 — в течение 14 дней; АС-3 — в течение 1 дня.

8.4.3 *Дополнительные и вспомогательные растворы*

8.4.3.1 Раствор концентрации ионов галлия (III) 1,0 мг/см^3 (метод II) можно готовить по одному из способов:

а) В химическом стакане взвешивают на аналитических весах (0,1430 ± 0,0002) г азотнокислого галлия и растворяют в 10,0 см^3 разбавленной (1 : 10) азотной кислоты. Переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 25,0 см^3. Объем раствора доводят до метки разбавленной (1 : 10) азотной кислотой.

б) В химическом стакане взвешивают на аналитических весах (0,100 ± 0,002) г измельченного металлического галлия и растворяют в 4,0 см^3 хлористо-водородной кислоты, разбавленной (1 : 1). Добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и дважды упаривают до влажных солей. Полученный концентрат растворяют в 4,0 см^3 концентрированной хлористо-водородной кислоты. Количественно переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой. Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор галлия концентрации ионов галлия 1,0 мг/см^3 хранят 3 мес.

8.4.3.2 Растворы галлия концентрации 0,1; 0,01 и 0,001 мг/см^3 (метод II) готовят последовательным разбавлением в 10, 100 и 1000 раз растворов галлия (III) концентрации 1,0 мг/см^3 бидистиллированной водой.

Растворы галлия концентрации ионов галлия 0,1 и 0,01 мг/см^3 хранят 3 дня. Раствор галлия концентрации ионов галлия 0,001 мг/см^3 хранят 1 день.

8.4.3.3 Азотную кислоту марки х. ч. следует перегонять при температуре 120 °С.

Перегнанная азотная кислота должна быть концентрации не менее 10,0 моль/дм^3. Перегнанную азотную кислоту следует хранить не более 6 мес в чистой кварцевой посуде.

8.5 Подготовка электродов

8.5.1 *Подготовка к работе электрода сравнения*

Электрод сравнения (при первом приготовлении) заполняют раствором хлористого калия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают 48 ч для установления равновесного значения потенциала.

8.5.2 *Подготовка к работе индикаторного электрода*

Подготовку индикаторного электрода для каждого используемого метода ИВ-измерений (10.1; 10.2; 10.3) проводят по одному из способов (8.5.2.1; 8.5.2.2; 8.5.2.3).

8.5.2.1 *Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода*

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой фторопластовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм, длиной 5—7 мм, площадью поверхности около 0,2 см^2. Для подготовки электрода к работе наносят на поверхность серебра пленку ртути толщиной 10—20 мкм. Покрытие ртутью проводят путем опускания рабочей части поверхности электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на 1—2 с, затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра. Электрод промывают бидистиллированной водой. Процедуру нанесения ртути на рабочую поверхность электрода повторяют по мере необходимости, например при появлении дефекта на поверхности электрода. При образовании серой пленки на поверхности пленку удаляют фильтровальной бумагой.

После проведения анализа электроды обмывают бидистиллированной водой и хранят в стаканчике с бидистиллированной водой.

При подготовке индикаторного ртутно-пленочного электрода следует соблюдать технику безопасности при работе с ртутью:

- металлическую ртуть (не более 1,0 см^3) следует хранить под слоем воды в бюксе, помещенной в толстостенную склянку;
- работать с ртутью и хранить ее следует в вытяжном шкафу;
- необходимо иметь средства сбора и нейтрализации ртути (амальгамированную медную пластину, раствор хлорного железа).

8.5.2.2 *Подготовка поверхности индикаторного графитового электрода*

Перед началом работы 1 раз в день торцевую поверхность электрода:

- обрабатывают на шлифовальной шкурке зернистостью 40 мкм, затем на шлифовальной тканевой эльборовой шкурке зернистостью 20—28 мкм;
- промывают бидистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой;
- отполировывают на шлифовальной тканевой шкурке зернистостью 2—3 мкм;
- промывают бидистиллированной водой и протирают мягкой бумажной салфеткой;
- отполировывают до зеркального блеска на обеззоленном фильтре (синяя лента);

- промывают раствором хлористоводородной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3, затем бидистиллированной водой.

После проведения анализа перед следующим погружением в раствор торцевую поверхность электрода:

- протирают мягкой бумажной салфеткой, промывают бидистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой;
- обрабатывают на шлифовальной тканевой эльборовой шкурке зернистостью 20—28 мкм;
- отполировывают на шлифовальной тканевой шкурке зернистостью 2—3 мкм;
- промывают бидистиллированной водой и протирают мягкой бумажной салфеткой;
- отполировывают до зеркального блеска на обеззоленном фильтре (синяя лента);
- промывают раствором хлористоводородной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3, затем бидистиллированной водой.

8.5.2.3 *Подготовка поверхности индикаторного стеклоуглеродного электрода*

Перед началом работы 1 раз в день торцевую поверхность электрода протирают фильтровальной бумагой, смоченной этиловым спиртом.

В случае видимого значительного снижения чувствительности индикаторного стеклоуглеродного электрода:

- после удаления отработанной пленки ртути отполировывают торец электрода на шлифовальной тканевой эльборовой шкурке зернистостью 2—3 мкм;
- промывают дистиллированной водой;
- отполировывают торцевую часть электрода до зеркального блеска алмазной пастой АСМ-2,3;
- протирают электрод этиловым спиртом для удаления следов пасты;
- промывают дистиллированной водой.

После проведения анализа перед следующим погружением в раствор торцевую поверхность электрода протирают сухой фильтровальной бумагой для удаления отработанной пленки ртути, которую затем помещают в сборник отходов солей ртути.

9 Подготовка проб к ИВ-измерениям

Для анализа проб пищевых продуктов и продовольственного сырья одновременно используют две параллельные и одну холостую (контрольную) пробу или две параллельные и одну резервную пробу.

Подготовка проб анализируемых объектов к ИВ-измерениям проводится по одному из представленных способов (9.1—9.3) в зависимости от метода анализа (10.1—10.3).

Пробоподготовка по способу I основана на полном разложении органических веществ путем сжигания пробы сырья или продуктов в электропечи при контролируемом температурном режиме с добавлением азотной кислоты и пероксида водорода перед сухим озолением. Растворение получившейся золы проводят в бидистиллированной воде или в растворе хлористо-водородной кислоты. Способ предназначен для всех видов продуктов и сырья с использованием минимальных навесок или объемов проб согласно таблице 1. Способ I представлен в 9.1.

Способы пробоподготовки II и III основаны на проведении минерализации по ГОСТ 26929 с получением осадка золы с использованием навесок или объемов проб согласно таблице 1. Дальнейшее растворение осадка золы проводится в смеси хлористо-водородной кислоты и хлористого натрия (способ II) или в хлористо-водородной кислоте (способ III). Способ II представлен в 9.2, а способ III — в 9.3 настоящего стандарта.

Допускается использование автоклавов или микроволновых печей для кислотного разложения проб. В этом случае необходимо убедиться в полном разложении органических веществ.

В экспресс-анализе пробы овощных, фруктовых соков, вин, коньяков, безалкогольных напитков предварительно разбавляют, при необходимости центрифугируют (при наличии осадка, взвеси), добавляют хлористо-водородную или муравьиную кислоту и заканчивают фотохимической обработкой для разрушения нестабильных комплексов металлов.

9.1 Подготовка проб по способу I

Способ подготовки проб используется для определения массовой концентрации кадмия, меди, свинца, цинка в пробах продуктов пищевых и продовольственного сырья, кроме определения массовых концентраций свинца в консервированных пищевых продуктах, расфасованных в жестяную тару.

Способ подготовки проб продуктов пищевых и продовольственного сырья заключается в проведении минерализации путем сочетания «мокрого» и «сухого» озоления. «Мокрая» минерализация проб с помощью азотной кислоты и пероксида водорода позволяет эффективно окислить органическую матрицу, а кроме того удалить хлорид-ионы из раствора, чтобы предотвратить улетучивание в дальнейшем хлоридов металлов при «сухой» минерализации. Метод пригоден для всех трех групп объектов (см. таблицу 1).

При анализе твердых продуктов (крупа, мясо, рыба, продукты их переработки) пробы предварительно гомогенизируют. Способы гомогенизации указаны в НД на методы отбора проб (см. 8.1 настоящего стандарта).

9.1.1 *Подготовка проб всех трех групп продуктов (таблица 1) к ИВ-измерениям*

В чистый кварцевый или фарфоровый стаканчик или кварцевый тигель вместимостью 15,0—20,0 см^3 помещают навеску или объем анализируемой пробы любой из трех групп продукции в соответствии с данными, приведенными в таблице 1 для способа I. Навеску пробы взвешивают с точностью до 0,001 г; объем измеряют пипеткой с точностью до 0,01 см^3.

Сухую навеску пробы смачивают бидистиллированной водой так, чтобы навеска пробы была смочена полностью.

Исходный объем алкогольных и безалкогольных напитков уменьшают в 2—3 раза при помощи упаривания пробы напитка при температуре 100—130 °С, избегая разбрызгивания пробы.

Затем пробу обрабатывают, добавляя 2,5—3,0 см^3 перегнанной азотной кислоты. Стаканчик (тигель) с пробой нагревают на электроплитке при температуре 120—150 °С до влажного осадка. Повторно обрабатывают пробу, добавляя 1,5—2,0 см^3 азотной кислоты и 1,0—1,5 см^3 пероксида водорода. Стаканчик (тигель) помещают в муфельную печь при температуре (300 ± 25) °С и постепенно (в течение 0,5—1,0 ч) повышают температуру до (450 ± 25) °С; выдерживают 30 мин. Стаканчик (тигель) с образовавшейся золой вынимают из муфеля.

Если в золе присутствуют угольные включения, повторяют обработку пробы азотной кислотой (0,5 см^3) с добавлением пероксида водорода (0,5 см^3). Повторно помещают стаканчик с пробой в муфельную печь и выдерживают при температуре 450 °С еще в течение 20—25 мин. Для зерна допускается минерализация при 500 °С. Стаканчик вынимают из муфеля.

В том случае, если зола однородна, белого, серого и рыжеватого цвета, стаканчик (тигель) с золой охлаждают до комнатной температуры. Растворяют осадок в 1,0 см^3 хлористоводородной кислоты концентрации 6,0 моль/дм^3 при перемешивании и нагревании до температуры 60—80 °С. Пробу упаривают при температуре 100—120 °С до влажных солей (не досуха!) и добавляют 10,0 см^3 бидистиллированной воды (при анализе жидких продуктов, кроме молока) и фонового раствора (при анализе твердых и молочных продуктов).

Из полученного минерализата ($V_{мин}$ = 10,0 см^3) для ИВ-измерения отбирают аликвоту соответствующего объема ($V_{ал.}$). Объем аликвоты зависит от содержания элементов в пробе и равен, как правило, 0,2—1,0 см^3.

При анализе алкогольных и безалкогольных напитков для ИВ-измерений часто берут весь объем минерализата. В этом случае $V_{ал.} = V_{мин}$.

9.1.2 *Подготовка проб третьей группы объектов (коньяки, плодовые крепкие и виноградные вина, минеральные воды, спирт, водка, игристые и шампанские вина) для проведения экспресс-анализа*

Подготовку проб этих объектов проводят следующим образом:

При наличии в пробе взвеси или осадка пробу центрифугируют до получения прозрачного центрифугата. Игристые и шампанские вина дегазируют.

В чистый кварцевый стаканчик с помощью пипетки помещают 10,0 см^3 бидистиллированной воды, добавляют анализируемую пробу в объеме 0,2—1,0 см^3, прибавляют 0,05—0,1 см^3 муравьиной кислоты. В данном случае $m = V_{мин} = V_{ал}$. Стаканчик с пробой помещают в датчик анализаторов типа СТА, ТА-1 и др. или отдельный УФ-облучатель для ультрафиолетовой обработки пробы с целью разрушения органических веществ.

Если полученные результаты анализа показывают, что содержание элемента в пробе превышает 0,3 ПДК, то анализ пробы следует повторить, используя подготовку пробы по 9.1.1.

9.2 Подготовка проб по способу II

Подготовку проб анализируемых объектов (продовольственного сырья и пищевых продуктов) проводят путем минерализации по ГОСТ 26929. Переведение золы пробы в раствор проводят в день измерений. При этом готовят раствор к ИВ-измерениям по одному из способов:

9.2.1 *Приготовление испытуемых растворов проб продовольственного сырья и пищевых продуктов к анализу на содержание меди, свинца, кадмия, цинка (кроме определения содержания свинца в консервированных пищевых продуктах, расфасованных в жестяную тару)*

После минерализации проб по ГОСТ 26929 к полученной сухой золе бело-серого цвета, охлажденной до комнатной температуры, приливают 1,0 см^3 хлористоводородной кислоты концентрации 6,0 моль/дм^3, перемешивают суспензию стеклянной палочкой до полного растворения золы и выдерживают в фарфоровой чашке в течение 5—15 мин. Затем раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 50,0 см^3, добавляют 2,0 см^3 раствора хлористого натрия концентрации 3,5 моль/дм^3 и разбавляют бидистиллированной водой до объема примерно 45,0 см^3. С помощью универсальной индикаторной бумаги измеряют pH полученного раствора и доводят его кислотность до pH, равной (2 ± 1), приливая разбавленные растворы хлористоводородной кислоты или гидроокиси натрия. Объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой. Хранят растворенную пробу в течение 8—10 ч.

9.2.2 *При анализе поваренной соли минерализацию пробы не проводят*

На аналитических весах взвешивают в химическом стакане (1,000 ± 0,002) г поваренной соли, растворяют навеску в бидистиллированной воде. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, добавляют 2,0 см^3 хлористоводородной кислоты концентрации 1,0 моль/дм^3, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают.

9.2.3 *Приготовление испытуемых растворов проб консервированных пищевых продуктов, фасованных в жестяную тару, к анализу на содержание свинца*

После минерализации по ГОСТ 26929 полученную сухую золу пищевого продукта бело-серого цвета, охлажденную до комнатной температуры, растворяют в фарфоровом тигле при нагревании на водяной бане в 5,0 см^3 разбавленной азотной (1 : 2) кислоты. Раствор выпаривают до влажных солей. К осадку в тигле добавляют 2,0 см^3 разбавленной хлорной (1 : 1) кислоты и нагревают на водяной бане в течение 5 мин. Раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, добавляют 10,0 см^3 разбавленной хлорной (1 : 1) кислоты. Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой. Хранят растворенную пробу в течение 8 ч.

9.3 Подготовка проб по способу III

Подготовку проб сырья и пищевых продуктов для анализа на определение концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка (кроме определения содержания свинца в консервированных пищевых продуктах, расфасованных в жестяную тару) проводят способом сухой минерализации по ГОСТ 26929.

Полученную золу растворяют в минимальном объеме хлористоводородной кислоты концентрации 0,4 моль/дм^3, переносят в мерную колбу вместимостью 25,0 см^3, добавляют 2,5 см^3 фонового раствора. Объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой.

Объемы аликвоты пробы, вносимой в электролизер, приведены ниже:

- 2,0 см^3 плоды, овощи и продукты их переработки;
- 2,0 см^3 для Cd и Pb; 0,1 см^3 для Cu мясо и продукты переработки;
- 2,0 см^3 яйца, желатин, зерно и продукты переработки;
- 5,0 см^3 масла, жиры, рыба и продукты переработки;
- 1,0 см^3 кондитерские изделия;
- 5,0 см^3 молоко и молочные продукты;
- 3,0 см^3 винодельческие продукты.

9.4 Подготовка холостой (контрольной) пробы

Подготовку холостой (или контрольной) пробы проводят по 9.1—9.3, приливая соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности, но без пробы анализируемого объекта, используя вместо нее бидистиллированную воду.

10 Проведение измерений

Инверсионно-вольтамперометрические измерения при анализе проб продовольственного сырья и пищевых продуктов на содержание токсичных элементов после их пробоподготовки к ИВ-измерениям проводят с использованием приборов, указанных в 7.1.1 с использованием различных индикаторных электродов по одному из методов (I, II, III) согласно 10.1; 10.2 или 10.3.

Выполнению измерений непосредственно самой анализируемой пробы предшествует стадия проверки электрохимической ячейки на чистоту

Проверка электрохимической ячейки на чистоту

Проверку на чистоту электрохимической ячейки (стаканчиков, фонового раствора и электродов) проводят путем регистрации вольтамперограмм в данной электрохимической ячейке с используемым фоновым раствором после многократного ополаскивания стаканчиков бидистиллированной водой и фоновым электролитом.

Оптимальными являются такие качества реактивов, электродов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы элемента в фоновом растворе, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм), в условиях, указанных для определения искомого элемента.

ИВ-измерения проб, подготовленных по способу I согласно 9.1, проводят по методу I ИВ-измерений согласно 10.1; по способу II согласно 9.2 — по методу II согласно 10.2; по способу III согласно 9.3 — по методу III согласно 10.3. Каждый метод ИВ-измерений отличается последовательно и условиями его проведения, а также нормативами контроля (см. таблицу 7).

10.1 Выполнение измерений с использованием ртутно-пленочного электрода и серийных полярографов или вольтамперометрических анализаторов типа СТА, ТА-1 (метод I)

Устанавливают следующий режим работы приборов

- двухэлектродная система измерений;
- постоянно-токовый или переменно-токовый режим регистрации вольтамперограмм;
- поляризующее напряжение для электронакопления элементов: —1,4 В;
- потенциал начала регистрации вольтамперограмм: —1,2 В;
- конечное напряжение развертки: +0,05 В;
- скорость линейного изменения потенциала: 50—100 мВ/с;
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы: $4 \cdot 10^{-9} - 8 \cdot 10^{-7}$ А/мм (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе);
- время электролиза: 10—180 с (в зависимости от диапазона определяемых концентраций).

Проверяют электрохимическую ячейку на чистоту.

10.1.1 *Проводят ИВ-измерение пробы для каждой из параллельных анализируемых проб и холостой (контрольной) пробы в одинаковых условиях.*

Для этого в стаканчик с фоновым раствором мерной пипеткой вносят аликвоту анализируемой пробы, подготовленной по 9.1.2—9.1.3. Помещают стаканчик с анализируемым раствором в электрохимическую ячейку. Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод). Подключают к прибору индикаторный электрод и электрод сравнения. Устанавливают чувствительность прибора и время предварительного накопления согласно таблице 3. Включают пропускание инертного газа или УФ-облучение анализируемого раствора в течение 180—300 с.

Проводят процесс предварительного электронакопления элементов из раствора подготовленной пробы при потенциале накопления (—1,4) В в течение 120 с при заданной чувствительности полярографа при перемешивании раствора. По окончании предварительного накопления отключают газ и через 5—10 с регистрируют вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 1,2 до плюс 0,05 В. При этом на вольтамперограмме регистрируют аналитические сигналы определяемых элементов, максимумы анодных токов (пиков) которых находятся при потенциалах (—0,90 ± 0,05) В для цинка; (—0,60 ± 0.05) В для кадмия; (—0,40 ± 0,05) В для свинца и (—0,10 ± 0,05) В для меди.

Если на вольтамперограмме аналитические сигналы (высоты анодных пиков) элементов будут превышать 200 мм, то уменьшают или чувствительность прибора, или время накопления. Если высоты анодных пиков элементов будут меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время предварительного накопления.

Регистрацию аналитических сигналов всех четырех элементов (Zn, Cd, Pb, Cu) проводят одновременно, если они не выходят за пределы листа масштабно-координатной бумаги или экрана компьютера. В противном случае проводят регистрацию аналитических сигналов и определение массовых концентраций элементов с наименьшими значениями аналитических сигналов, после чего чувствительность прибора уменьшают и повторяют операции для остальных элементов.

Операции по электронакоплению и регистрации вольтамперограмм повторяют три раза в выбранных условиях.

Измеряют высоты анодных пиков определяемых элементов в анализируемом растворе.

В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавки аттестованных смесей элементов в таком объеме, чтобы высоты анодных пиков соответствующих эле-

ментов на вольтамперограмме увеличились примерно в два раза по сравнению с первоначальной. Рекомендуемый объем добавок АС указан в таблице 5.

Таблица 5 — Рекомендуемые добавки АС и чувствительности прибора при регистрации вольтамперограмм при анализе проб пищевых продуктов и продовольственного сырья

Диапазон концентраций элемента в испытуемом растворе, мг/дм^3	Время электролиза, мин	Концентрация АС, используемого для добавок, мг/дм^3	Рекомендуемый объем добавок АС, см^3	Чувствительность прибора, А/мм
0,001—0,10	5—10	0,1	0,05—0,1	$4 \cdot 10^{-9} — 1 \cdot 10^{-8}$
0,05—1,0	3—5	1,0	0,05—0,1	$1 \cdot 10^{-8} — 4 \cdot 10^{-7}$
0,5—10,0	2—5	10,0	0,05—0,1	$2 \cdot 10^{-8} — 8 \cdot 10^{-7}$
5,0—30,0	0,5—2	10,0 или 100,0	0,05—0,1	$2 \cdot 10^{-7} — 8 \cdot 10^{-6}$

Добавки следует вносить в малом объеме (не более 0,2 см^3), чтобы предотвратить изменение концентрации фонового раствора и избежать учета разбавления анализируемой пробы.

Проводят предварительное накопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками АС цинка, кадмия, свинца и меди три-четыре раза в тех же условиях, что и анализируемой пробы.

Измеряют высоты анодных пиков элементов в пробе с добавкой АС каждого определяемого элемента.

Выливают содержимое стаканчика.

Промывают стаканчик бидистиллированной водой.

Аналогичные операции проводят для второй параллельной и для холостой (контрольной) пробы в одинаковых условиях.

10.1.2 *ИВ-измерения при анализе пробы в избытке одного элемента*

На практике часто бывает, что в пробе содержание одного или двух элементов намного превышает содержание остальных. Это выясняется при регистрации вольтамперограмм, когда высота анодного пика элемента в пробе превышает высоты анодных пиков других элементов в десять и более раз.

Если таким элементом является Cd, Pb или Cu, то сначала оценивают содержание остальных элементов в выбранных для них условиях измерения сигналов. Затем проводят оценку содержания избыточного элемента при меньших временах накопления и при более грубой чувствительности прибора, используя добавки АС этого элемента более высоких концентраций.

При большом количественном содержании Zn в пробе по сравнению с содержанием Cd, Pb, Cu изменяют не только время электролиза и чувствительность прибора, но и потенциал электронакопления. Электронакопление Cd, Pb, Cu проводят при минус 1,2 В в течение 120—300 с и оценивают содержание этих элементов по методу добавок. Затем электронакопление Zn проводят при минус 1,4 В в течение 20—60 с и оценивают его содержание по методу добавок.

10.2 Выполнение измерений с использованием графитсодержащего электрода и анализаторов типа ИВА (метод II)

Определение содержания ионов Cu, Pb и Cd проводят из одной аликвотной части пробы. Анализ пробы начинают с определения содержания в ней ионов Cu (II).После переключения потенциала накопления определяют содержание в пробе ионов Pb (II) и Cd (II). Определение содержания ионов Zn (II) проводят из другой аликвотной части пробы.

10.2.1 *ИВ-измерения пробы на содержание ионов Cu (II)*

В стеклянный стакан (электролизер) помещают 10,0 см^3 испытуемого раствора пробы, подготовленной по 9.2.1 и 9.2.2, добавляют 0,2 см^3 раствора ртути азотнокислой концентрации 1,0 мг/см^3. Опускают в электролизер индикаторный электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод. Проводят измерения при следующих условиях:

- предварительное концентрирование: при потенциале — 0,80 В в течение 15—120 с при перемешивании и 15 с — успокоение раствора;
- скорость линейной развертки потенциала (производный режим): 250—450 мВ/с;
- конечный потенциал развертки: + 0,01 В.

Условия измерений задают в соответствии с инструкцией по эксплуатации анализатора инверсионного вольтамперометрического типа ИВА.

Потенциал максимума анодного тока меди равен: (—0,10 ± 0,10) В.

Порядок проведения электронакопления и регистрации вольтамперограмм пробы и пробы с добавкой АС элемента проводят аналогично 10.1 настоящего стандарта.

10.2.2 *ИВ-измерения пробы на содержание ионов кадмия (II) и свинца (II)*

После определения содержания меди пробу анализируют на содержание в ней ионов кадмия (II) и свинца (II), переключая потенциал предварительного концентрирования с (—0,8) В на (—1,2) В. Измерения проводят при тех же условиях.

Потенциалы максимумов анодных токов равны: (—0,45 ± 0,10) В для свинца; (—0,60 ± 0,10) В для кадмия.

10.2.3 *ИВ-измерения пробы на содержание ионов цинка (II)*

Перед выполнением измерений определяют содержание ионов меди (II) в испытуемом растворе пробы, приготовленном из озоленной навески.

В стаканчик-электролизер ячейки электролитической с помощью пипетки вместимостью 10,0 $см^3$ помещают 8,0 $см^3$ фонового раствора (0,04 моль/$дм^3$ хлористо-водородная кислота + 0,14 моль/$дм^3$ хлористый натрий); 0,1—2,0 $см^3$ испытуемого раствора пробы в зависимости от содержания цинка в испытуемом растворе. Добавляют 1,0—1,5 $см^3$ раствора уксуснокислого натрия концентрации 1,0 моль/$дм^3$, 0,2 $см^3$ раствора ртути азотнокислой концентрации 1,0 мг/$см^3$ и такой объем раствора ионов галлия (III) концентрации 0,001; 0,01 или 0,1 мг/$см^3$, чтобы концентрация ионов галлия (III) в электролизере в 3—5 раз превышала концентрацию ионов меди (II). Величина pH раствора в электролизере должно быть равна (5,5 ± 0,5).

Проводят измерения при условиях, указанных в 10.2.1. Потенциал максимума анодного тока цинка равен (—1,00 ± 0,05) В.

Проводят измерения пробы и пробы с добавкой АС элемента в одинаковых условиях. Оценивают содержание элемента методом добавок.

10.2.4 *ИВ-измерения испытуемых растворов, содержащих более 0,5 мг/$дм^3$ меди*

Измерения пробы начинают с определения содержания в ней ионов меди (II). Определение содержания ионов меди проводят из первой аликвотной части пробы, равной 0,5 $см^3$. В электролизер помещают 0,5 $см^3$ испытуемого раствора пробы. Приливают 9,0 $см^3$ фонового электролита (0,04 моль/$дм^3$ хлористо-водородная кислота + 0,14 моль/$дм^3$ хлористый натрий). Добавляют 0,2 $см^3$ раствора ртути азотнокислой концентрации 1,0 мг/$см^3$. Проводят измерения пробы и пробы с добавкой АС элемента.

Содержание в пробе ионов свинца (II) и кадмия (II) определяют из второй аликвотной части пробы, равной 10 $см^3$.

Определение содержания ионов цинка (II) проводят из третьей аликвотной части пробы.

10.2.5 *Выполнение измерений содержаний свинца в консервированных пищевых продуктах, расфасованных в жестяную тару*

В электролизер помещают 10,0 $см^3$ пробы, растворенной после минерализации по 9.2.3, и 0,2 $см^3$ раствора ртути азотнокислой концентрации 1,0 мг/$см^3$. Проводят предварительное концентрирование при потенциале — 1,00 В. Потенциал максимума анодного тока свинца (II) равен (—0,45 ± 0,10) В.

10.3 Выполнение измерений с использованием вращающегося дискового стеклоуглеродного электрода, серийного полярографа и самописца (метод III)

Перед началом работы следует установить следующий режим работы приборов:

- диапазон тока: 5—250 А;
- вид полярографии: 3-электродная, переменно-токовая с квадратно-волновой модуляцией;
- демпфирование: 0,1;
- амплитуда переменного напряжения: 30 мВ (возможно варьирование);
- скорость развертки: 30—100 мВ/с;
- режим работы: накопление;
- задержка: 110 с (возможно варьирование);
- начальное напряжение: —1,00 В;
- направление развертки: плюс;
- амплитуда развертки: 1,10 В;
- режим: непрерывный; при потенциале: 0,3—0,7 В.

В течение 40—100 с очищают поверхность рабочего электрода, устанавливая потенциал очистки поверхности стеклоуглеродного электрода +0,40 В.

Устанавливают потенциал накопления —1,40 В и амплитуду развертки 1,5 В — при определении Zn, Pb, Cd; или потенциал накопления —0,95 В и амплитуду развертки 1,05 В — при определении Cu, Pb, Cd.

Измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации серийного полярографа аналогично 10.1 настоящего стандарта, используя вращающийся электрод. Аликвота анализируемой пробы при этом помещается в раствор, содержащий 2,0 $см^3$ фонового электролита и 18,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Добавки АС элементов проводятся согласно таблице 6.

Таблица 6 — Рекомендуемые добавки аттестованных смесей при анализе проб сырья и пищевых продуктов по методу III

Диапазон анализируемых содержаний испытуемого раствора, мкг/$дм^3$	Концентрация аттестованного раствора, для добавок, мг/$дм^3$	Рекомендуемый объем добавок, $см^3$
КАДМИЙ		
от 0,10 до 1,00 включ.	0,100	0,02—0,2
св. 1,00 до 10,0 включ.	1,00	0,02—0,2
св. 10,0 до 500 включ.	Исходную пробу развести бидистиллированной водой в 10—50 раз	
СВИНЕЦ		
от 0,20 до 10,0 включ.	1,00	0,04—0,2
св. 10,0 до 30,0 включ.	5,00	0,05—0,2
св. 30,0 до 80,0 включ.	10,0	0,1—0,2
св. 80,0 до 500 включ.	Исходную пробу развести бидистиллированной водой в 10—50 раз	
МЕДЬ		
от 0,50 до 10,0 включ.	1,00	0,01—0,2
св. 10,0 до 500 включ.	Исходную пробу развести бидистиллированной водой в 10—50 раз	
ЦИНК		
от 10,0 до 100 включ.	10,0	0,02—0,2
св. 100 до 1000 включ.	Исходную пробу развести бидистиллированной водой в 10—100 раз	

11 Вычисление и оформление результатов анализа

При использовании вольтамперометрических анализаторов в комплекте с компьютером процедуры обработки вольтамперограмм и вычисления результатов анализа предусмотрены программным обеспечением и проводятся в автоматическом режиме без вмешательства оператора.

При использовании серийных полярографов и анализаторов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых металлов, а также расчет концентрации каждого элемента в анализируемой пробе проводят следующим образом:

11.1 Расчет величин максимальных анодных токов (аналитических сигналов)

11.1.1 Для определяемого элемента рассчитывают среднее (h_1) из трех значений аналитических сигналов, полученных при 4-кратной регистрации вольтамперограммы пробы, не учитывая первую вольтамперограмму.

11.1.2 По средней высоте (h_1) анодного пика для данного элемента вычисляют значение максимального анодного тока (I_1) элемента по формуле

$$I_1 = h_1 \cdot \alpha, \qquad (1)$$

где I_1 — значение максимального анодного тока данного элемента в данной пробе, А;

h_1 — средняя высота анодного пика элемента на вольтамперограмме, мм;

α — чувствительность прибора при регистрации данного пика, А/мм.

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации анализируемой пробы с добавкой аттестованной смеси элемента:

$$I_2 = h_2 \cdot \alpha,$$

где индекс 2 относится к аналитическому сигналу элемента в пробе с добавкой АС.

11.1.3 Если регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавкой АС проводят без изменения чувствительности прибора и самописца, то операции по 11.1.2 не проводят, используя в дальнейших расчетах значения величины высот пиков вместо значений токов пиков.

11.2 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

11.2.1 Массовую концентрацию каждого элемента в анализируемой пробе для каждой из двух параллельных проб X (X_1, X_2), мг/кг или мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X(X_1; X_2) = \left[\frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{ал}} - X_{хол} \right] \cdot \frac{V_{мин}}{m}, \quad (2)$$

где I_1 — значение максимального анодного тока элемента на вольтамперограмме для анализируемой пробы, А;

$C_д$ — концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ — объем добавки АС элемента, см^3;

I_2 — значение максимального анодного тока элемента на вольтамперограмме для пробы с добавкой АС элемента, А;

$V_{ал}$ — объем аликвоты минерализата, взятой для ИВ-измерения, см^3;

$X_{хол}$ — массовая концентрация элемента в растворе холостой пробы, мг/дм^3;

$V_{мин}$ — общий объем минерализата, приготовленный из озоленной пробы, см^3;

m — масса навески (г) или объем (см^3) пробы, взятой для анализа.

11.2.2 Далее рассчитывают среднеарифметическое результатов вычислений по 11.2.1 для каждой из двух параллельных проб, $X_{ср}$, мг/кг или мг/дм^3

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}. \quad (3)$$

При удовлетворительной сходимости результатов параллельных определений по 12.1 среднеарифметическое значение $X_{ср}$ принимают за результат анализа. В противном случае анализ повторяют, используя резервную пробу.

11.3 Форма представления результатов анализа

Результат количественного химического анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

результат анализа ($X_{ср}$, мг/кг или мг/дм^3),

характеристика относительной погрешности (δ, %), $P = 0{,}95$

или

$$(X_{ср} \pm \Delta), \text{ мг/кг или мг/дм}^3, \ P = 0{,}95, \text{ где } \Delta = \frac{\delta}{100} X_{ср}, \text{ мг/кг или мг/дм}^3. \quad (4)$$

Значения δ приведены в таблице 2 для каждого элемента, объекта и способа.

Значения содержания элемента в пробе $X_{ср}$ и абсолютной погрешности Δ должны содержать одинаковое число знаков после запятой.

Если полученный результат анализа составляет значение меньше нижней границы диапазона определяемых концентраций согласно таблице 1, то возможны два пути:

- в протоколах анализа указывать значение «меньше» нижней границы диапазона определяемых концентраций данного элемента по данному методу;
- при необходимости (в случае близости результата анализа со значением ПДК элемента в данном объекте), анализ пробы повторяют, используя большую (до 5 раз) навеску или объем исходной пробы или аликвоту подготовленной к ИВ-измерению пробы.

12 Контроль точности результатов анализа

12.1 Алгоритм проведения оперативного контроля сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят при получении каждого результата измерений, представляющего собой среднеарифметическое двух параллельных определений. Оперативный контроль сходимости проводят путем сравнения расхождения двух результатов параллельных определений (X_1 и X_2), полученных при анализе пробы, с нормативом оперативного контроля сходимости d.

Сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \le d, \qquad (5)$$

где $d = 0{,}01 \cdot d_{отн} \cdot X_{ср}$ ($X_{ср}$ — среднеарифметическое значение двух результатов параллельных определений). Значения $d_{отн}$ приведены в таблице 7.

При превышении норматива оперативного контроля сходимости анализ повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

12.2 Алгоритм проведения оперативного контроля воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб путем сравнения результата контрольной процедуры, равного расхождению двух результатов измерений содержания компонента в одной и той же пробе, полученных в разных условиях, допускаемых методикой (разные операторы, время, приборы и т. д.) — $X^1_{ср}$ и $X^2_{ср}$, мг/кг или мг/дм^3, с нормативом оперативного контроля воспроизводимости — D

$$\left|X^1_{ср} - X^2_{ср}\right| \le D, \qquad (6)$$

где $D = 0{,}01 \cdot D_{отн} \cdot \overline{X}$ ($\overline{X}$ — среднеарифметическое значение между $X^1_{ср}$ и $X^2_{ср}$, мг/кг или мг/дм^3). Значения $D_{отн}$ приведены в таблице 7.

Таблица 7 — Значения нормативов оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и погрешности для каждого результата анализа (X (X_1; X_2); $X_{ср}$, $X^1_{ср}$; $X^2_{ср}$, мг/кг или мг/дм^3)

Метод ИВ-измерений	Группа объекта	Определяемый элемент	Норматив оперативного контроля сходимости $d_{отн}$, % (для двух результатов параллельных определений)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости $D_{отн}$, % (для двух результатов измерений)	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности $K_{отн}$, % ($P = 0{,}95$)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности $K_{отн}$, % ($P = 0{,}90$)
I	1	Cd	35	42	32	27
		Pb	39	47	35	29
		Cu	42	50	38	32
		Zn	36	44	33	28
	2	Cd	35	42	32	27
		Pb	46	55	40	34
		Cu	35	42	31	26
		Zn	32	39	29	24
	3	Cd	42	50	37	31
		Pb	32	39	29	24
		Cu	32	39	30	25
		Zn	39	47	35	29
II	1, 2, 3	Cd	46	55	42	35
		Pb	53	64	49	41
		Cu	39	47	38	32
		Zn	32	39	30	25
III	1, 2, 3	Cd	51	61	47	39
		Pb	46	55	43	36
		Cu	42	50	39	33
		Zn	44	53	42	35

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

12.3 Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности

12.3.1 *Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности с использованием образцов для контроля*

Образцами для оперативного контроля погрешности являются пробы ГСО, по составу адекватные пробам анализируемых объектов. Например, ГСО 7151—95 состава муки животного происхождения; ГСО 3169—85, ГСО 7069—93 состава клубней картофеля; ГСО 3171—85, ГСО 7071—93 состава зерна пшеницы; ГСО 7070—93 состава крупы манной; ГСО 8080—94 корнеплодов моркови; ГСО 7165—95 состава зерна гороха; ГСО 7218—95 состава водки из спирта высшей очистки; ГСО 7217—95 состава водки из спирта «Экстра» и др. Погрешность аттестованного значения ГСО не должна превышать третьей части характеристики погрешности результатов КХА.

Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля — X и его аттестованным значением — С, с нормативом оперативного контроля погрешности — К.

Погрешность контрольного измерения — $X_{ср}$, мг/кг или мг/дм^3, а также погрешность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольного измерения, признают удовлетворительной, если:

$$| X_{ср} - C | \le K, \qquad (7)$$

где $K = 0{,}01 \cdot K_{отн} \cdot C$. Значения $K_{отн}$ приведены в таблице 7.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

12.3.2 *Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок*

Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры, равного разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой $X_{пд}$, пробы $X_п$ и значением добавки — C, с нормативом оперативного контроля погрешности $K_д$.

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля ($P = 0{,}90$)

$$K_д = 0{,}84 \sqrt{(\Delta X_п)^2 + (\Delta X_{пд})^2}, \text{ мг/кг или мг/дм}^3; \qquad (8)$$

- при проведении внешнего контроля ($P = 0{,}95$)

$$K_д = \sqrt{(\Delta X_п)^2 + (\Delta X_{пд})^2}, \text{ мг/кг или мг/дм}^3, \qquad (9)$$

где $\Delta X_п$, $\Delta X_{пд}$ (мг/кг или мг/дм^3) — значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого компонента в пробе и пробе с добавкой, соответственно.

Значения $\Delta X_п$ и $\Delta X_{пд}$ определяют по формуле 4 для пробы и пробы с добавкой.

Погрешность контрольного измерения, а также погрешность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольного измерения, признают удовлетворительными, если:

$$| X_{пд} - X_п - C | \le K_д. \qquad (10)$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

12.4 Периодичность контроля устанавливает лаборатория, которая проводит анализ, с учетом фактического состояния аналитических работ.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] МИ 2334—95 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Порядок разработки, аттестации и применения
[2] ТУ 25-04-1696—75 Вольтметр цифровой. Технические условия
[3] ТУ 4215-001-20694097—98 Анализатор вольтамперометрический СТА. Технические условия
[4] ТУ 4215-000-36304081—96 Анализатор вольтамперометрический ТА-1. Технические условия
[5] ТУ 4215-001-05828695—95 Анализатор универсальный вольтамперометрический. Технические условия
[6] ТУ 25-74.24.021—86 Самописец ПДА-1. Технические условия
[7] ТУ 48-20-117—92 Тигель стеклоуглеродный вместимостью 50 $см^3$. Технические условия
[8] ТУ 25-1173.103—84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия
[9] ТУ 64-1.973—76 Щипцы тигельные. Технические условия
[10] ТУ 6-09-2878—84 Кислота хлорная. Технические условия
[11] ТУ 6-09-1567—78 Натрий уксуснокислый. Технические условия
[12] ТУ 6-09-4733—79 Галлия нитрат. Технические условия
[13] ТУ 6-09-04-8—84 Галлий металлический. Технические условия
[14] ТУ 6-09-3678—74 Калия хлорид ос. ч. Технические условия
[15] ТУ 6-09-1678—86 Фильтры обеззоленные. Технические условия
[16] ТУ 2-036-0224450-014—89 Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая. Технические условия
[17] ТУ 2-037-150—86 Шкурка шлифовальная тканевая алмазная. Технические условия

УДК 663.664 : 543.06 : 006.354 МКС 67.050 Н09 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: продукты, сырье, продукты пищевые, продовольственное сырье, метод анализа, инверсионно-вольтамперометрический анализ, токсичные элементы, содержание элементов, кадмий, свинец, медь, цинк