МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33824— 2016

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ

Инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ) при участии ООО «ЮМХ», ООО «НПП Томьаналит», ООО НТФ «Вольта», ЗАО «Аквилон»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 28 июня 2016 г. № 49)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 сентября 2016 г. № 1146-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33824–2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2017 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сокращения 2
4 Сущность метода 3
5 Требования к выполнению измерений 3
6 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы 3
7 Отбор проб 5
8 Подготовка к проведению измерений 5
9 Подготовка проб 8
10 Проведение измерений 12
11 Обработка результатов измерений 14
12 Показатели точности измерений 15
13 Контроль качества результатов измерений 15
14 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории 18
Приложение А (рекомендуемое) Индикаторные электроды и составы фоновых электролитов 19
Приложение Б (рекомендуемое) Параметры измерений 20
Библиография 21

Поправка к ГОСТ 33824—2016 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	Минэкономразвития Республики Армения

(ИУС № 6 2019 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ

Инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

Foodstuffs and food ingredients.
Stripping voltammetric method for determination of toxic elements
(cadmium, lead, copper and zink)

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на пищевые продукты и продовольственное сырье и устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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

ГОСТ 12.1.019—79[1)] 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 OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2156—76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ ISO 3696—2013 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля

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

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234—77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

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

ГОСТ 4521—78 Реактивы. Ртуть (I) азотнокислая 2-водная. Технические условия

ГОСТ 4658—73 Ртуть. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

Издание официальное

ГОСТ 5962—2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

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

ГОСТ 10054—82 Шкурка шлифовальная бумажная водостойкая. 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 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 ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

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

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 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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

ГОСТ 28311—89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

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

ГОСТ 31671—2012 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сокращения

В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

АмЭ — амальгамный электрод (амальгама серебра, сформированная на серебряной подложке);

ГР — градуировочный раствор;

ГСО — государственный стандартный образец;

ИВ — инверсионно-вольтамперометрический;

МСО — межгосударственный стандартный образец;

ОК — образец для контроля;

ПДК — предельно допустимая концентрация;

РПЭ — ртутно-пленочный электрод (ртуть, нанесенная на серебряную подложку);

ХСЭ — хлорсеребряный электрод;

Hg-УЭ *in situ* — ртуть-углеродсодержащий электрод с нанесением ртути на углеродсодержащую подложку (углеситалл, стеклоуглерод и др.) одновременно с определяемым элементом в процессе измерений.

4 Сущность метода

Метод ИВ-измерений основан на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при задаваемом потенциале предельного диффузионного тока в течение заданного времени, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Аналитические сигналы определяемых элементов регистрируются на вольтамперограмме в виде пиков (максимальные анодные токи) и отражают зависимость силы тока электрохимической реакции ячейки от приложенного напряжения. Значение тока пика прямо пропорционально концентрации определяемого элемента. Массовые концентрации элементов в анализируемом растворе пробы определяют по методу добавок градуировочных растворов определяемых элементов.

5 Требования к выполнению измерений

5.1 Требования безопасности

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

Электробезопасность при работе с электроустановками — по ГОСТ 12.1.019.

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

5.2 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, владеющих техникой ИВ-анализа и изучивших инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводят в следующих лабораторных условиях:

- температура окружающего воздуха ..... (25 ± 10) °С;
- атмосферное давление ..... (97 ± 10) кПа;
- относительная влажность ..... не более 80 %;
- частота переменного тока ..... (50 ± 5) Гц;
- напряжение в сети ..... (220 ± 22) В.

Помещение для проведения измерений должно быть оснащено приточно-вытяжной вентиляцией и подводкой воды.

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

6.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

Анализатор вольтамперометрический с одной или более трехэлектродной или двухэлектродной электрохимической ячейкой (далее — анализатор[1)]). Электрохимическая ячейка включает в себя:

- индикаторный измерительный электрод: РПЭ, или АмЭ, или Hg-УЭ *in situ*;
- электрод сравнения — ХСЭ, заполненный раствором хлористого калия насыщенным или молярной концентрации 1,0 моль/дм^3, или ХСЭ по ГОСТ 17792;
- вспомогательный электрод — ХСЭ, заполненный раствором хлористого калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3, или электрод из углеродных материалов (углеситалловый, стеклоуглеродный), или платиновый электрод, который используется только в трехэлектродной электрохимической ячейке;
- электролизер (сосуд) — кварцевый стакан, стеклянный или стеклоуглеродный тигель.

ГСО (МСО) состава растворов ионов цинка, кадмия, свинца и меди с относительной погрешностью аттестованного значения ± 1 % при P = 0,95 по ГОСТ 8.315, например ГСО[2)] состава растворов ионов:

[1)] Например, комплекс аналитический вольтамперометрический СТА, анализатор вольтамперометрический ТА-Lab или другой, позволяющий воспроизводить технические и метрологические характеристики, указанные в настоящем стандарте. Данная информация является рекомендуемой, приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не исключает возможности использования других средств измерений с аналогичными характеристиками.

[2)] Стандартные образцы должны быть метрологически обеспечены в государствах, принявших настоящий стандарт.

- цинка ГСО 8053-94 ÷ 8055-94;
- кадмия ГСО 6690-93 ÷ 6692-93;
- свинца ГСО 7012-93÷ 7014-93;
- меди ГСО 7998-93 ÷ 8000-93.

Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1 специального класса точности с пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,001 г.

Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мм^3 по ГОСТ 28311.

Печь муфельная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 50 °С до 650 °С с погрешностью измерений ± 15 °С (например, типа ПМ-8[1)], МР-64-02-15[1)] по ГОСТ 9736, программируемая печь[1)] или комплекс пробоподготовки[1)]).

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919 или программируемая печь.

Система микроволнового разложения по ГОСТ 31671. Применяют в случае микроволнового способа разложения проб.

6.2 Посуда, реактивы и материалы

Бумага индикаторная универсальная, 1–14 ед. pH.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные (синяя лента).

Вода по ГОСТ ISO 3696 не ниже первой степени чистоты или дистиллированная по ГОСТ 6709, дополнительно перегнанная с добавлением 5,0 см^3 концентрированной серной кислоты и 3,5 см^3 раствора 3 %-ного калия марганцовокислого на 1,0 дм^3 воды.

Галлий азотнокислый 8-водный ($Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$), ос. ч., либо галлий металлический (для способа II).

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, ос. ч.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, х. ч.

Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262, ос. ч.

Кислота муравьиная (для способа I)[2)].

Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261, ос. ч.

Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125, ос. ч.

Кислота хлорная, х. ч.

Натрий уксуснокислый 3-водный, ос. ч. (для способа II).

Натрия гидрокарбонат первого сорта по ГОСТ 2156.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х. ч.

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2–1–2–0,5; 2–1–2–1; 2–1–2–2; 2–1–2–5; 2–1–2–10 по ГОСТ 29227.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770:

- колбы мерные 2–25–2; 2–50–2; 2–100–2; 2–500–2; 2–1000–2;
- цилиндры 2–10–2; 4–50–2;
- пробирки мерные П–2–5–14/23 ХС; П–2–10–14/23 ХС; П–2–15–14/23 ХС и пробки к ним.

Ртуть (I) азотнокислая 2-водная по ГОСТ 4521, х. ч. или ртуть металлическая по ГОСТ 4658 (для способа I).

Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520, х. ч. (для способа II).

Спирт этиловый высшего сорта по ГОСТ 5962.

Тигли или чаши фарфоровые лабораторные вместимостью 20—30 см^3 по ГОСТ 9147 или стаканы или тигли кварцевые вместимостью 20—100 см^3 по ГОСТ 19908.

Чаша выпарительная № 3 по ГОСТ 9147 (для способа II).

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

Шкурка шлифовальная тканевая алмазная с зернистостью 2—3 мкм (ЛМ 3/2).

Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая с зернистостью 20—28 мкм (ЛМ 28/20).

Щипцы тигельные.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Допускается применение других средств измерений и вспомогательного оборудования, не уступающих вышеуказанным по метрологическим и техническим характеристикам, а также реактивов, посуды и материалов, по качеству не ниже вышеуказанных.

[1)] Данная информация является рекомендуемой, приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не исключает использования другой печи с аналогичными характеристиками.

[2)] Например, муравьиная кислота с массовой долей 85 % или 98 %.

7 Отбор проб

Отбор проб пищевых продуктов и продовольственного сырья проводят по нормативной документации для конкретной группы анализируемой продукции.

8 Подготовка к проведению измерений

Измерения проводят на анализаторах различных типов с использованием различных индикаторных электродов в различных фоновых электролитах. Тип индикаторного электрода и соответствующий ему фоновый электролит для определения содержания элементов выбирают в соответствии с приложением А.

8.1 Подготовка посуды

8.1.1 Лабораторную стеклянную посуду, пипетки тщательно моют водопроводной водой, протирают с помощью фильтровальной бумаги с нанесенным на нее сухим гидрокарбонатом натрия, затем многократно ополаскивают бидистиллированной водой. Допускается для обработки лабораторной посуды использование раствора азотной кислоты.

Рекомендуется взять новую лабораторную посуду, тщательно промыть, промаркировать по назначению и в дальнейшем использовать только по указанному назначению.

8.1.2 Подготовка электролизера (стакана) электрохимической ячейки

Кварцевые стаканчики, используемые для проведения измерений на вольтамперометрическом анализаторе, протирают сухим гидрокарбонатом натрия при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик добавляют по 0,1—0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики нагревают на электроплитке при температуре 300 °С — 350 °С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливают при температуре 500 °С — 600 °С в течение 10—15 мин в муфельной печи.

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

Для ультрафиолетового (УФ) облучения используют только стаканчики из оптически прозрачного кварца, соблюдая правила работы с подобным материалом: стаканчик берут только за верхнюю часть, перед помещением в ячейку протирают наружные стенки стаканчика фильтровальной бумагой.

Стеклянный стакан электрохимической ячейки промывают горячей азотной кислотой, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:1, затем многократно бидистиллированной водой.

Стеклоуглеродный стакан электрохимической ячейки промывают раствором азотной кислоты молярной концентрации 1 моль/$дм^3$, затем многократно — бидистиллированной водой.

8.1.3 Кварцевые стаканчики для подготовки проб готовят по 8.1.2, затем непосредственно перед взятием навесок дополнительно обрабатывают раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$ при температуре 150 °С — 200 °С в течение 7—10 мин, затем выливают содержимое, стаканчики ополаскивают бидистиллированной водой, сушат.

Фарфоровые тигли (чаши), используемые для подготовки проб, протирают фильтром с гидрокарбонатом натрия, ополаскивают водопроводной и затем бидистиллированной водой. Дополнительно обрабатывают концентрированной серной кислотой: вносят 0,1—0,2 $см^3$ или четыре-шесть капель кислоты, нагревают на электроплитке при максимальной температуре до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре 500 °С — 600 °С в течение 20—30 мин. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой.

Стаканы, применяемые для микроволнового разложения проб, моют в соответствии с инструкцией по эксплуатации системы микроволнового разложения.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление основных и градуировочных растворов

Основные растворы, содержащие 100,0 мг/$дм^3$ определяемого элемента, готовят из ГСО (МСО) состава растворов с аттестованными массовыми концентрациями 1 мг/$см^3$ (1000 мг/$дм^3$). В мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ (или 25 $см^3$) вводят с помощью пипетки 5,0 $см^3$ (2,5 $см^3$ в колбу вместимостью 25 $см^3$) ГСО (МСО) состава растворов ионов цинка, кадмия, свинца и меди (каждого элемента — в отдельную колбу) и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения основных растворов цинка, кадмия, свинца и меди при комнатной температуре — не более 6 мес.

В качестве основных растворов допускается использовать ГСО (МСО) состава растворов с аттестованным значением массовой концентрации элемента 0,1 мг/см^3.

Градуировочные растворы (ГР) ионов каждого из определяемых элементов готовят соответствующими разбавлениями ГР больших концентраций в мерных колбах вместимостью 25 см^3 или 50 см^3 бидистиллированной водой по таблице 1.

Таблица 1

Массовая концентрация исходного раствора для приготовления ГР, мг/дм^3	Объем мерной посуды, см^3	Аликвота исходного ГР, см^3	Массовая концентрация приготовленного ГР, мг/дм^3	Срок хранения, сут
100	50	5,0	10,0	30
10	50	5,0	1,0	14
10	50	2,5	0,5	7
1	50	5,0	0,1	1

Допускается приготовление ГР в мерных пробирках вместимостью 5 или 10 см^3 в соответствии с инструкцией по эксплуатации ГСО (МСО). Срок хранения приготовленных растворов устанавливается по ГОСТ 4212.

8.2.2 Приготовление фонового раствора при проведении ИВ-измерений с индикаторным АмЭ и РПЭ

Фоновый раствор готовят непосредственно перед проведением ИВ-измерений: в электрохимическую ячейку вносят 9—11 см^3 бидистиллированной воды и 0,20—0,50 см^3 концентрированной муравьиной кислоты.

8.2.3 Приготовление фонового раствора при проведении ИВ-измерений с индикаторным Hg-УЭ *in situ*

8.2.3.1 Приготовление концентрированного фонового раствора

В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают 100 см^3 насыщенного раствора хлористого калия, 20 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм^3 и 20 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают и добавляют 5 см^3 раствора азотнокислой ртути (II) молярной концентрации 0,01 моль/дм^3, доводят раствор до метки бидистиллированной водой и снова тщательно перемешивают.

Раствор хранят в посуде из темного стекла при комнатной температуре не более 1 мес.

8.2.3.2 Приготовление фонового раствора

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 цилиндром вносят 50 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм^3 и 15 см^3 раствора азотнокислой ртути (II) молярной концентрации 0,01 моль/дм^3, доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Раствор хранят в посуде из темного стекла при комнатной температуре не более 1 мес.

8.2.3.3 Приготовление растворов, необходимых для приготовления фоновых растворов, описано ниже.

8.2.4 Приготовление раствора насыщенного хлористого калия

В 500 см^3 бидистиллированной воды растворяют при нагревании до температуры кипения 175 г хлористого калия. Раствор фильтруют, охлаждают до комнатной температуры и хранят в контакте с небольшим количеством кристаллов соли.

Раствор хранят при комнатной температуре не более 6 мес.

8.2.5 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации 1,0 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 82,6 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в вытяжном шкафу при комнатной температуре не более 6 мес.

8.2.6 Приготовление раствора азотнокислой ртути (II) молярной концентрации 0,01 моль/дм^3

0,34 г азотнокислой ртути (II) 1-водной помещают в колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в посуде из темного стекла при комнатной температуре не более 6 мес.

8.2.7 Приготовление дополнительных и вспомогательных растворов при проведении ИВ-измерений с индикаторным АмЭ и РПЭ

8.2.7.1 Приготовление раствора хлористого калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3

7,46 г хлористого калия растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор применяют для заполнения хлорсеребряных электродов.

Раствор хранят при комнатной температуре не более 12 мес.

8.2.7.2 Приготовление раствора марганцовокислого калия массовой концентрации 3 %

3,00 г марганцовокислого калия растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор применяют для получения бидистиллированной воды путем повторной перегонки дистиллированной воды.

Раствор хранят в темном месте при комнатной температуре не более 3 мес.

8.2.7.3 Приготовление спиртового раствора нитрата магния массовой концентрации 10 %

10,0 г нитрата магния растворяют этиловым спиртом в мерной колбе вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки этиловым спиртом. Раствор применяют при подготовке проб жировых продуктов и масел.

Раствор хранят в вытяжном шкафу при комнатной температуре не более 6 мес.

8.2.7.4 Приготовление насыщенного раствора азотнокислой ртути (I)

В бюксе вместимостью 9–10 см^3 растворяют азотнокислую ртуть (I) 2-водную в бидистиллированной воде при перемешивании раствора. Берут такое количество соли, чтобы после перемешивания на дне бюксы присутствовали несколько кристаллов соли. Раствор используют для нанесения пленки ртути на АмЭ или РПЭ электрохимическим способом.

Раствор хранят при комнатной температуре не более 6 мес.

8.2.8 Приготовление дополнительных и вспомогательных растворов при проведении ИВ-измерений с индикаторным Hg-УЭ *in situ*

8.2.8.1 Приготовление раствора ионов галлия (III) массовой концентрации 1,0 г/дм^3

Приготовление проводят одним из способов:

а) 0,100 г измельченного металлического галлия растворяют при нагревании в 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:1 (растворение происходит в течение нескольких часов), количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают;

б) 0,143 г азотнокислого галлия (III) растворяют в 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:1, полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25,0 см^3 и доводят до метки азотной кислотой, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:10.

Раствор хранят в вытяжном шкафу при комнатной температуре не более 3 мес.

8.2.8.2 Приготовление раствора ионов галлия (III) массовой концентрации 0,04 г/дм^3

В колбу вместимостью 100 см^3 мерной пипеткой вносят 4 см^3 раствора ионов галлия (III) массовой концентрации 1,0 г/см^3, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят при комнатной температуре не более одной недели.

8.2.8.3 Приготовление раствора уксуснокислого натрия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3

13,6 г уксуснокислого натрия 3-водного помещают в колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют в бидистиллированной воде. Раствор доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят при комнатной температуре не более 1 мес.

8.2.8.4 Приготовление раствора хлористого натрия молярной концентрации 3,5 моль/дм^3

20,44 г хлористого натрия растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Раствор хранят при комнатной температуре не более 12 мес.

8.3 Подготовка анализатора и электродов

Подготовку вольтамперометрического анализатора, индикаторных электродов, электродов сравнения и вспомогательных электродов проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации используемого анализатора.

9 Подготовка проб

9.1 Пищевые продукты и продовольственное сырье условно разделены на группы: 1 — «твердые» продукты; 2 — молоко и молочные продукты; 3 — алкогольные и безалкогольные напитки.

Подготовку проб к ИВ-измерениям проводят по одному из представленных способов.

Подготовка проб по способу I (см. 9.2) 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 растворе муравьиной или соляной кислоты. Способ предназначен для всех видов пищевого сырья и продуктов с использованием минимальных навесок или объемов проб согласно таблице 2.

Способы подготовки проб II и III (см 9.3 и 9.4 соответственно) основаны на проведении минерализации по ГОСТ 26929 с получением осадка золы с использованием навесок или объемов проб согласно таблице 2. Дальнейшее растворение осадка золы проводят в смеси соляной кислоты и хлористого натрия (способ II) или в соляной кислоте (способ III).

Величины навесок или объемов проб для каждого из способов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Группа объекта	Объект анализа	Масса пробы, г, или объем пробы, $см^3$		
		Способ подготовки пробы		
		I	II	III
1	Мясо и мясопродукты; птица, яйца и продукты их переработки	0,3—2	5	4—5
	Рыба, нерыбные объекты промысла и продукты, вырабатываемые из них	0,3—2	5	4—5
	Зерно (семена), мукомольно-крупяные и хлебобулочные изделия	0,3—4	5	2—5
	Сахар и кондитерские изделия	0,3—4	5	5
	Плодоовощная продукция	1—2	5	5
	Масличное сырье и жировые продукты	0,5—2	5	5
	Другие продукты	0,3—4	5	5
2	Молоко и молочные продукты	1—4	5	4
3	Напитки	1—5	25	5

9.2 Подготовка проб по способу I

Способ I подготовки проб заключается в проведении минерализации путем сочетания «мокрой» минерализации и «сухого» озоления.

При анализе твердых продуктов (крупа, мясо, рыба и продукты их переработки) пробы предварительно гомогенизируют. Способы гомогенизации указаны в нормативных документах на методы отбора проб.

9.2.1 Подготовка проб всех групп продуктов, кроме масложировой продукции

Подготовку проб пищевых продуктов проводят по одному из вариантов:

1) В чистые кварцевые стаканчики вместимостью 20—25 $см^3$ помещают навески анализируемой пробы в соответствии с таблицей 2, добавляют по 2,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Стаканчики помещают на плитку, раствор упаривают при температуре 90 °С — 130 °С до объема примерно 0,5 $см^3$.

Стаканчики снимают с плитки, добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 1,0 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают на плитку, раствор упаривают при температуре 110 °С — 130 °С до объема приблизительно 0,5 $см^3$.

Стаканчики снимают с плитки, добавляют по 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают на плитку, раствор упаривают при температуре 110 °С — 130 °С до объема приблизительно 0,5 $см^3$.

Процедуру повторяют три раза, последний раз раствор упаривают досуха.

Помещают стаканчики в муфельную печь, выдерживают 30 мин при температуре 450 °С.

Вынимают стаканчики с пробой, охлаждают при комнатной температуре 5—7 мин.

В охлажденные стаканчики добавляют по 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и 1,0 см^3 концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают на плитку, раствор упаривают при температуре 130 °С — 140 °С до объема примерно 0,5 см^3.

Стаканчики снимают с плитки, добавляют по 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,5 см^3 концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают на плитку, раствор упаривают при температуре 130 °С — 140 °С до объема примерно 0,5 см^3.

Процедуру повторяют три раза, последний раз раствор упаривают досуха.

Помещают стаканчики в муфельную печь, выдерживают 20 мин при температуре 450 °С.

Вынимают стаканчики с пробой, охлаждают при комнатной температуре 5—7 мин.

Обработку пробы с добавлением азотной кислоты и пероксида водорода и последующим прокаливанием повторяют до получения золы однородного цвета без черных угольных включений.

В стаканчики с полученным осадком (без черных угольных включений) добавляют по 0,5 см^3 концентрированной соляной кислоты, стаканчики помещают на плитку, раствор упаривают при температуре 120 °С — 140 °С до влажных солей (не досуха). Стаканчики снимают с плитки, охлаждают, добавляют по 10,0 см^3 бидистиллированной воды. Проба готова к ИВ-измерениям.

Из полученного раствора (минерализата) ($V_{мин}$ = 10,0 см^3) для ИВ-измерений отбирают аликвоту объемом ($V_{ал}$) 0,10—3,00 см^3 (объем аликвоты зависит от содержания элемента в пробе).

Срок хранения раствора при комнатной температуре не более 8 ч.

2) В фарфоровый или кварцевый тигель (стакан) вместимостью 20—100 см^3, проверенный на чистоту по 9.5, помещают навеску или аликвоту анализируемой пробы в соответствии с данными, приведенными в таблице 2 для способа I.

Навеску пробы высушивают (жидкие продукты выпаривают) на электроплитке при температуре поверхности плитки 150 °С — 250 °С до прекращения выделения дыма. Тигель снимают с плитки, охлаждают тигель (стакан) до комнатной температуры, затем добавляют 2,5—3,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и выпаривают на электроплитке при температуре 150 °С — 250 °С до трети первоначального объема, не допуская разбрызгивания. В случае разложения твердого продукта проба должна полностью раствориться. Если проба растворилась частично, тигель снимают с плитки, через 2—3 мин добавляют 2,5—3,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают до трети первоначального объема, не допуская разбрызгивания. Пробу слегка охлаждают (выдерживают 2—5 мин при комнатной температуре). Добавляют сначала 2,0—2,5 см^3 азотной кислоты, потом по каплям 1,0—1,5 см^3 концентрированного пероксида водорода. Выпаривают раствор на плитке досуха, постепенно поднимая температуру от 150 °С до 350 °С, до прекращения выделения дыма, следя, чтобы не было разбрызгивания раствора.

Тигель помещают в муфель на 15 мин при температуре 450 °С.

Тигель вынимают из муфеля и выдерживают 5—8 мин при комнатной температуре. Добавляют сначала 2,0—2,5 см^3 азотной кислоты, потом по каплям 0,5—1,0 см^3 концентрированного пероксида водорода. Выпаривают на плитке досуха до прекращения выделения дыма при температуре 150 °С — 350 °С, не допуская разбрызгивания пробы. Тигель помещают в муфель на 30 мин при температуре 450 °С.

Операции по добавлению 2,0—2,5 см^3 азотной кислоты и 0,5—1,0 см^3 концентрированного пероксида водорода с последующим выдерживанием в муфеле при температуре 450 °С в течение 30 мин повторяют до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета. Зола не должна содержать угольных включений.

Перед выполнением анализа проводят растворение золы подготовленной пробы. Приготовление анализируемых растворов проб проводят разными способами в зависимости от используемого при ИВ-измерениях индикаторного электрода:

1) При использовании АмЭ и РПЭ: к минерализату пробы добавляют 1,0 см^3 концентрированной муравьиной кислоты, дают постоять одну-три минуты и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Не вынимая палочку из раствора, добавляют 9,0 см^3 бидистиллированной воды, омывая стенки тигля. Перемешивают раствор стеклянной палочкой. Для анализа используют аликвоту 0,1—1,0 см^3 полученного раствора минерализата пробы. Анализ пробы начинают не позднее 20 мин с момента разведения золы.

2) При использовании Hg-УЭ *in situ*: полученный минерализат растворяют в тигле одним из способов:

- добавляют 5,0 см^3 фонового раствора и 10,0 см^3 бидистиллированной воды. Раствор перемешивают и фильтруют через обеззоленный фильтр, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Весь полученный раствор переносят в электрохимическую ячейку для проведения ИВ-измерений;

- добавляют 1,0 см^3 соляной кислоты и фоновый электролит в мерную колбу вместимостью 25 см^3. Для улучшения растворения допускается проведение подогрева тигля. Объем раствора в колбе доводят до метки фоновым раствором и перемешивают. 20 см^3 полученного раствора переносят в электрохимическую ячейку для проведения ИВ-измерений.

Подготовка проб по способу I может быть заменена минерализацией проб в системах (печах) микроволнового разложения в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

9.2.2 Подготовка проб масложировой продукции

Вариант А) Подготовка проб при анализе жировых продуктов основана на проведении кислотной экстракции и последующей минерализации вытяжки.

В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 20—25 см^3 помещают навеску анализируемой пробы массой 0,5—2,0 г. Затем добавляют 5—6 см^3 перегнанной азотной кислоты, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:1, и выдерживают на плитке при температуре 120 °С в течение 20 мин. Содержимое стаканчика охлаждают до комнатной температуры, фильтруют через бумажный фильтр в чистый кварцевый стаканчик. Фильтр промывают разбавленной азотной кислотой. Стаканчик с фильтратом упаривают на плитке при температуре 120 °С — 150 °С до влажных солей. Далее подготовку пробы проводят по 9.2.1 (вариант 1).

Вариант Б) В фарфоровый или кварцевый тигель (стакан) вместимостью 20—100 см^3, проверенный на чистоту по 9.6, помещают 0,5 г (см^3) анализируемой пробы, добавляют 3,0 см^3 10 %-ного спиртового раствора нитрата магния.

Тигель с пробой медленно нагревают на электроплитке, постепенно поднимая температуру плитки от 100 °С до 350 °С, не допуская разбрызгивания пробы, в течение 80—90 мин. Выдерживают при 350 °С (или максимальной температуре плитки) в течение 20—30 мин.

Тигель помещают в разогретый до 500 °С муфель и выдерживают 30 мин при температуре 500 °С.

Тигель вынимают из муфеля и выдерживают при комнатной температуре 7—10 мин. Добавляют в остывший тигель 2,0—2,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,5—1,0 см^3 концентрированного пероксида водорода. Раствор выпаривают досуха на электроплитке, постепенно поднимая температуру от 100 °С до 350 °С, не допуская разбрызгивания пробы. Затем тигель выдерживают в муфеле 180 мин при температуре 500 °С.

Если после выдерживания в муфеле зола имеет угольные включения, добавляют к золе 1,0—1,5 см^3 азотной кислоты и 0,5—1,0 см^3 концентрированного пероксида водорода. Выпаривают на плитке досуха до прекращения выделения дымов, затем повторно выдерживают в муфеле или камере озоления 1,0—1,5 ч при температуре 500 °С.

Процедуру обработки пробы с добавлением 1,0—1,5 см^3 азотной кислоты и 0,5—1,0 см^3 пероксида водорода с последующим выдерживанием стаканчика в муфеле при температуре 500 °С 60 мин повторяют до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета. Зола не должна содержать угольных включений.

Перед выполнением анализа к осадку добавляют 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и выпаривают раствор на плитке или в камере выпаривания до влажного осадка при температуре 150 °С — 200 °С.

Перед выполнением анализа проводят растворение золы подготовленной пробы. Способ разведения пробы зависит от используемого при ИВ-измерениях индикаторного электрода.

При использовании АмЭ и РПЭ: к минерализату пробы добавляют 9—11 см^3 бидистиллированной воды, омывая стенки тигля. Перемешивают раствор стеклянной палочкой. Для анализа используют весь раствор. Анализ пробы начинают не позднее 20 мин с момента разведения золы.

При использовании Hg-УЭ *in situ*: полученный минерализат растворяют в тигле одним из способов:

- добавляют 5 см^3 фонового раствора и 10 см^3 бидистиллированной воды; раствор перемешивают и фильтруют через обеззоленный фильтр, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой; весь полученный раствор переносят в электрохимическую ячейку для проведения ИВ-измерений;

- добавляют 1 см^3 соляной кислоты и количественно раствором фонового электролита переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3; для улучшения растворения осадка тигель можно подогреть при температуре 100 °С — 120 °С; объем раствора в колбе доводят до метки фоновым раствором и перемешивают.

9.2.3 Подготовка проб при анализе поваренной соли (без минерализации пробы)

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, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают.

9.3 Подготовка проб по способу II

Подготовку проб анализируемых объектов (пищевых продуктов и продовольственного сырья) 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:

9.3.1 Приготовление анализируемых растворов проб для определения содержания меди, свинца, кадмия, цинка (кроме определения содержания свинца в консервированных пищевых продуктах, расфасованных в жестяную емкость)

После минерализации проб по ГОСТ 26929 к полученной сухой золе бело-серого цвета, охлажденной до комнатной температуры, приливают 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты, 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 вместимостью 50 см^3, добавляют 2,0 см^3 раствора хлористого натрия молярной концентрации 3,5 моль/дм^3 и разбавляют бидистиллированной водой до объема приблизительно 45 см^3. С помощью универсальной индикаторной бумаги определяют pH полученного раствора и доводят его до значения от 1 до 3 ед. pH, приливая разбавленные растворы соляной кислоты или гидроокиси натрия. Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

Хранят подготовленную пробу в течение 8—10 ч при комнатной температуре.

9.3.2 При анализе поваренной соли минерализацию пробы не проводят.

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

9.3.3 Приготовление растворов анализируемых проб консервированных пищевых продуктов, фасованных в жестяную емкость, 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 в 5,0 см^3 азотной кислоты, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:2, при нагревании на электроплитке при температуре 80 °С — 100 °С. Раствор выпаривают до влажных солей. К осадку в тигле добавляют 2,0 см^3 хлорной кислоты, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:1, и нагревают при температуре 80 °С — 100 °С в течение 5 мин. Раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, добавляют 10,0 см^3 хлорной кислоты, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:1. Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

Хранят растворенную пробу в течение 8 ч при комнатной температуре.

9.4 Подготовка проб по способу III

Подготовку проб для определения содержания кадмия, свинца, меди и цинка (кроме определения содержания свинца в консервированных пищевых продуктах, расфасованных в жестяную емкость) проводят способом сухой минерализации по ГОСТ 26929.

Полученную золу растворяют в минимальном объеме соляной кислоты молярной концентрации 1,0 моль/дм^3, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, добавляют 2,5 см^3 фонового раствора. Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

Объемы аликвоты пробы, вносимой в электролизер, приведены ниже:

- 2,0 см^3 — при анализе проб плодов, овощей и продуктов их переработки;
- 2,0 см^3 для кадмия и свинца; 0,1 см^3 для меди — при анализе проб мяса и продуктов переработки;
- 2,0 см^3 — при анализе проб яиц, желатина, зерна и продуктов их переработки;
- 5,0 см^3 — при анализе проб масла, жиров, рыбы и продуктов их переработки;
- 1,0 см^3 — при анализе проб кондитерских изделий;
- 5,0 см^3 — при анализе проб молока и молочных продуктов;
- 3,0 см^3 — при анализе проб винодельческих продуктов.

9.5 Подготовка холостой пробы

Подготовку холостой пробы проводят по способу, применяемому для подготовки рабочих проб, приливая соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности в пустой тигель (стакан).

9.6 Проверка на чистоту тиглей (стаканов), используемых для подготовки проб

Тигли (стаканы) моют в соответствии с 8.1.3. Ополаскивают тигли (стаканы) фоновым раствором. Сливают раствор в электрохимическую ячейку и регистрируют вольтамперограммы по условиям регистрации аналитических сигналов определяемых элементов в данной электрохимической ячейке с используемым фоновым раствором (вольтамперограммы фона). Тигли (стаканы) считают удовлетворительно чистыми, если на регистрируемых вольтамперограммах отсутствуют пики определяемых элементов или их ток близок к нулю (допустимая высота пиков определяемых элементов приведена в инструкции по эксплуатации анализатора).

10 Проведение измерений

10.1 Порядок проведения измерений

Процедура измерений включает следующие операции:

- подготовка анализатора в соответствии с инструкцией по эксплуатации анализатора;
- подготовка электродов и проверка их работы в соответствии с инструкцией по эксплуатации анализатора;
- задание электрохимических параметров проведения измерений для определяемых элементов по инструкции по эксплуатации применяемого анализатора или по приложению Б;
- проверка электрохимической ячейки на чистоту;
- регистрация аналитических сигналов определяемых элементов в растворе пробы, подготовленной в соответствии с разделом 9;
- регистрация аналитических сигналов определяемых элементов в растворе пробы с внесенной добавкой ГР;
- вычисление результатов измерений.

Аналитические сигналы определяемых элементов регистрируют на вольтамперограммах в виде пиков тока, пропорциональных концентрации определяемых элементов в пробе. Ориентировочное значение потенциала пика тока каждого элемента в выбранных условиях указано в таблице А.1 (приложение А). Высоту пиков используют для вычисления результатов измерений.

Для каждой анализируемой пробы получают не менее двух результатов измерений одновременно или последовательно.

10.2 Проверка электрохимической ячейки на чистоту

Проводят очистку стаканов и ячейки бидистиллированной водой или/и фоновым раствором. Регистрируют вольтамперограммы по условиям регистрации аналитических сигналов определяемых элементов в электрохимической ячейке с используемым фоновым раствором (вольтамперограммы фона) не менее трех раз.

Электрохимическую ячейку считают удовлетворительно чистой, если на регистрируемых вольтамперограммах фона отсутствуют пики определяемых элементов или их ток близок к нулю (допустимая высота пиков определяемых элементов приведена в инструкции по эксплуатации анализатора). В случае наличия аналитических сигналов (пиков тока) определяемых элементов на вольтамперограммах фона их величину ($I_ф$) фиксируют и учитывают при вычислении результатов измерений.

10.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы

После регистрации вольтамперограмм фонового раствора в электрохимическую ячейку вносят раствор пробы, подготовленной в соответствии с разделом 9. Регистрируют вольтамперограмму раствора пробы (вольтамперограмма пробы) не менее трех раз при одних и тех же параметрах работы анализатора и обрабатывают с использованием программного обеспечения анализатора с целью получения величины аналитических сигналов определяемых элементов в пробе — тока пика на вольтамперограмме пробы ($I_{пр}$).

10.4 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавкой ГР

В электрохимическую ячейку вносят рекомендуемую добавку ГР. Регистрируют вольтамперограмму раствора пробы с добавкой ГР (вольтамперограмма добавки) не менее двух раз при одних и тех же параметрах работы анализатора и обрабатывают с использованием программного обеспечения анализатора с целью получения значения величины аналитических сигналов определяемых элементов в растворе пробы с добавкой — тока пика на вольтамперограмме добавки ($I_{доб}$).

Добавки ГР элементов, приготовленных по 8.2.1, вносят пипеточным дозатором после регистрации вольтамперограмм пробы. Регистрируемый аналитический сигнал определяемого элемента после введения добавки ГР элемента должен увеличиваться в 1,5—3 раза.

10.5 Вычисление результатов измерений

Результат каждого измерения содержания каждого определяемого элемента в анализируемой пробе X_i, мг/кг (мг/дм^3), вычисляют при помощи программного обеспечения прибора по формуле

$$X_i = \frac{I_{пр} \cdot C_{ГР} \cdot V_{ГР}}{(I_{доб} - I_{пр}) \cdot m_{пр}} \cdot \frac{V_{мин}}{V_{ал}} \quad (1)$$

или

$$X_i = \frac{I_{пр} \cdot C_{ГР} \cdot V_{ГР}}{(I_{доб} - I_{пр}) \cdot V_{пр}} \cdot \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \quad (2)$$

где $I_{пр}$ — величина тока пика определяемого элемента на вольтамперограмме пробы, мкА;

$C_{ГР}$ — концентрация ГР, из которого делается добавка ионов определяемого элемента в раствор электрохимической ячейки, мг/дм^3;

$V_{ГР}$ — объем ГР определяемого элемента, внесенный в электрохимическую ячейку, см^3;

$V_{мин}$ — объем раствора минерализата пробы, полученного в соответствии с разделом 9, см^3;

$I_{доб}$ — величина тока пика определяемого элемента на вольтамперограмме пробы с добавкой ГР, мкА;

$m_{пр}$ — масса пробы, взятая для измерений, г;

$V_{пр}$ — объем пробы, взятый для измерений, см^3;

$V_{ал}$ — объем аликвоты раствора минерализата пробы, внесенный в электрохимическую ячейку, см^3.

Если при проверке электрохимической ячейки на чистоту на вольтамперограммах фонового раствора был зарегистрирован пик определяемого элемента, то при вычислении концентрации его высоту вычитают из высоты пиков элементов на вольтамперограммах пробы и пробы с добавкой. При этом используют величины тока пика фонового раствора.

10.6 После выполнения измерений проводят очистку электрохимической ячейки и индикаторного электрода в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого анализатора.

10.7 Контроль чистоты реактивов

Контроль чистоты реактивов проводят для каждой новой партии используемых реактивов или при сомнениях в чистоте реактивов путем проведения анализа «холостой пробы».

Проводят подготовку «холостой пробы» в соответствии с 9.5. Проводят анализ «холостой пробы» аналогично анализу реальной пробы.

Если на вольтамперограммах «холостой пробы» были зарегистрированы пики определяемых элементов, необходимо учесть загрязнение реактивов при вычислении результатов анализа реальных проб. Для этого вычисляют значение «холостой пробы» применительно к каждой пробе: при вычислении результата измерений «холостой пробы» устанавливают массу конкретной пробы. Вычисленное значение массовой концентрации элемента в растворе холостой пробы, подготовленной по 9.5, вычитают от результата анализа пробы.

Если значение «холостой пробы» составляет более 30 % от значения результата анализа пробы, необходимо провести замену реактивов на более чистые.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Вычисление содержания определяемого элемента в анализируемой пробе

Регистрацию и обработку аналитических сигналов, а также вычисление концентрации элемента в пробе выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

Для вычисления массовой концентрации определяемого элемента в анализируемой пробе используют не менее двух результатов измерений, полученных в соответствии с 10.2—10.5.

За окончательный результат измерений принимают среднеарифметическое значение $\overline{X}$, мг/кг (мг/дм^3), которое вычисляют по формуле

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

где X_1 и X_2 — результаты двух измерений, X_1 и X_2, мг/кг (мг/дм^3).

Проводят проверку приемлемости результатов измерений: абсолютное расхождение между результатами измерений $|X_1 - X_2|$ сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости r. Абсолютное значение предела повторяемости r, мг/кг (мг/дм^3), вычисляют по формуле

$$r = 0{,}01 \cdot r_{отн} \cdot \overline{X}, \quad (4)$$

где $r_{отн}$ — относительное значение предела повторяемости (приведенное в таблице 4), %.

Если абсолютное расхождение между двумя результатами анализа не превышает допускаемого

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (5)$$

то оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднеарифметическое значение $\overline{X}$, вычисленное по формуле (3).

В противном случае повторяют анализ пробы и проводят обработку результатов измерений в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6.

Таблица 3

Способ подготовки пробы	Группа объекта	Определяемый элемент	Предел повторяемости $r_{отн}$, %	Предел воспроизводимости $R_{отн}$, %	Норматив внешнего контроля точности $K_{отн}$, % (P = 0,95)	Норматив внутрилабораторного контроля точности $K_{отн}$, % (P = 0,90)
I	1	Cd	33	41	32	27
		Pb	28	47	35	29
		Cu	36	50	38	32
		Zn	28	44	33	28
	2	Cd	33	41	32	27
		Pb	28	55	40	34
		Cu	28	41	31	26
		Zn	28	39	29	24
	3	Cd	28	50	37	31
		Pb	28	39	29	24
		Cu	33	39	30	25
		Zn	28	47	35	29
II	1, 2, 3	Cd	44	55	42	35
		Pb	53	55	49	41
		Cu	41	47	38	32
		Zn	33	39	30	25
III	1, 2, 3	Cd	50	55	47	39

Окончание таблицы 3

Способ подготовки пробы	Группа объекта	Определяемый элемент	Предел повторяемости $r_{отн}$, %	Предел воспроизводимости $R_{отн}$, %	Норматив внешнего контроля точности $K_{отн}$, % (P = 0,95)	Норматив внутрилабораторного контроля точности $K'_{отн}$, % (P = 0,90)
III	1, 2, 3	Pb	44	55	43	36
		Cu	42	50	39	33
		Zn	44	53	42	35

11.2 Форма представления результатов анализа

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

$$(\overline{X} \pm \Delta)\ \text{мг/кг (мг/дм}^3\text{)},\ P = 0{,}95,$$

где $\overline{X}$ — результат анализа, полученный в соответствии с 11.1;

Δ — абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ, мг/кг (мг/дм^3), вычисляют по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \qquad (6)$$

где δ — относительное значение показателя точности методики (границы относительной погрешности измерений для доверительной вероятности P = 0,95), %.

Значения δ приведены в таблице 4 для каждого элемента, объекта и способа.

Таблица 4

Способ подготовки пробы	Группа объекта	Наименование элемента и диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности измерений для вероятности P = 0,95) $\pm\ \delta$, %
I	1	Кадмий от 0,003 до 50,000 включ.	12	15	32
		Свинец от 0,02 до 10,00 включ.	10	17	35
		Медь от 0,05 до 30,00 включ.	13	18	38
		Цинк от 0,5 до 100,0 включ.	10	16	33
	2	Кадмий от 0,0015 до 1,5000 включ.	12	15	32
		Свинец от 0,01 до 6,00 включ.	10	20	40
		Медь от 0,1 до 1,5 включ.	10	15	31
		Цинк от 0,2 до 50,0 включ.	10	14	29
	3	Кадмий от 0,001 до 0,020 включ.	10	18	37
		Свинец от 0,004 до 0,200 включ.	10	14	29
		Медь от 0,002 до 2,000 включ.	12	14	30

Окончание таблицы 4

Способ подготовки пробы	Группа объекта	Наименование элемента и диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности измерений для вероятности P = 0,95) ± δ, %
I	3	Цинк от 0,01 до 20,00 включ.	10	17	35
II	1, 2, 3	Кадмий от 0,002 до 5,000 включ.	16	20	42
		Свинец от 0,004 до 5,000 включ.	19	20	49
		Медь от 0,04 до 100,00 включ.	15	17	38
		Цинк от 0,5 до 250,0 включ.	12	14	30
III	1, 2, 3	Кадмий от 0,002 до 5,000 включ.	18	20	47
		Свинец от 0,02 до 50,00 включ.	18	20	43
		Медь от 0,6 до 200,0 включ.	39	18	16
		Цинк от 1,0 до 400,0 включ.	42	19	16

Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границ абсолютной погрешности, содержащее не более двух значащих цифр.

Если полученный результат анализа составляет значение меньше нижней границы диапазона определяемых концентраций согласно таблице 4, то в протоколах анализа указывают значение «менее» нижней границы диапазона определяемых концентраций данного элемента по данному методу.

Если содержание элементов в анализируемом растворе выходит за верхние границы разрешающей способности прибора, допускается разбавление (до 10 раз) подготовленной к ИВ-измерению пробы или взятие меньшей аликвоты подготовленной пробы.

12 Показатели точности измерений

Диапазоны измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости методики для соответствующей группы объектов и способа подготовки проб при определении массовых концентраций элементов при доверительной вероятности P = 0,95 приведены в таблице 4.

13 Контроль качества результатов измерений

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений проводят в соответствии с 11.1 и ГОСТ ИСО 5725-6.

13.2 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализов, полученными в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. Абсолютное значение предела воспроизводимости R, мг/кг (мг/дм^3), вычисляют по формуле

$$R = 0{,}01 \cdot R_{отн} \cdot X, \qquad (7)$$

где $R_{отн}$ — относительное значение предела воспроизводимости (приведено в таблице 3), %;

X — среднее арифметическое двух результатов анализа, полученных в разных лабораториях.

13.3 Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6.

13.4 Контроль точности

13.4.1 Внутрилабораторный оперативный контроль точности измерений осуществляют согласно [1] с применением:

- образцов для контроля (ОК) по 13.4.2;
- метода добавок по 13.4.3.

13.4.2 Контроль процедуры анализа с применением ОК

В качестве ОК используют стандартные образцы по ГОСТ 8.315. Применяемые ОК должны соответствовать анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК не должна превышать одной трети от характеристики погрешности результатов анализа.

Получают результаты измерений содержания определяемого элемента в ОК в соответствии с разделом 10. В качестве результата контрольного измерения используют результат анализа ОК $\overline{X}$, вычисленный по формуле (3). В качестве результата контрольного измерения может быть использовано только среднеарифметическое значение двух результатов анализа ОК, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости [см. условие (5)].

Результат контрольной процедуры K_K, мг/кг (мг/дм^3), вычисляют по формуле

$$K_K = \overline{X} - C, \quad (8)$$

где $\overline{X}$ — результат контрольного измерения содержания элемента в ОК, мг/кг (мг/дм^3);

C — аттестованное (опорное) значение содержания элемента в ОК, мг/кг (мг/дм^3).

Абсолютное значение норматива внутрилабораторного контроля точности K, мг/кг (мг/дм^3), вычисляют по формуле

$$K = 0{,}01 \cdot K_{отн} \cdot C, \quad (9)$$

где $K_{отн}$ — норматив внутрилабораторного контроля точности в соответствии с таблицей 3, %.

C — аттестованное (опорное) значение содержания элемента в ОК, мг/кг (мг/дм^3).

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия

$$|K_K| \le K. \quad (10)$$

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4.3 Контроль процедуры анализа с применением метода добавок

При проведении оперативного контроля процедуры анализа с применением метода добавок средствами контроля являются рабочие пробы стабильного состава и эти же пробы с известной добавкой определяемого элемента. Рабочие пробы для проведения контроля выбирают таким образом, чтобы концентрация определяемого элемента в них входила в диапазон определяемых содержаний с учетом показателя точности.

Анализируемую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку определяемого элемента (или всех определяемых элементов) $C_{доб}$. Величина добавки должна составлять 100 % —150 % от количества определяемого элемента в анализируемой пробе. В условиях повторяемости проводят анализ пробы и пробы с введенной добавкой определяемого элемента.

В соответствии с разделом 10 получают результаты контрольных измерений содержания элемента (мг/кг, мг/дм^3) в рабочей пробе $\overline{X}_{пр}$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой определяемого элемента $\overline{X}_{пр + доб}$. В качестве результатов контрольных измерений могут быть использованы только среднеарифметические значения двух результатов измерений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости [см. условие (5)].

Результат контрольной процедуры K_K, мг/кг (мг/дм^3), вычисляют по формуле

$$K_К = \overline{X}_{пр + доб} - \overline{X}_{пр} - C_{доб}, \quad (11)$$

где $\overline{X}_{пр + доб}$ — результат контрольного измерения содержания элемента в рабочей пробе с внесенной добавкой, мг/кг (мг/дм^3);

$\overline{X}_{пр}$ — результат контрольного измерения содержания элемента в рабочей пробе, мг/кг (мг/дм^3);

$C_{доб}$ — концентрация внесенной добавки, мг/кг (мг/дм^3).

Норматив контроля K, мг/кг (мг/дм^3), вычисляют по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{X_{пр + доб}} + \Delta^2_{X_{пр}}}, \quad (12)$$

где $\Delta_{X_{пр+доб}}$ — показатель точности результатов контрольного измерения, соответствующий содержанию определяемого элемента в пробе с добавкой, мг/кг (мг/дм^3);

$\Delta_{X_{пр}}$ — показатель точности результатов контрольного измерения, соответствующий содержанию определяемого элемента в пробе, мг/кг (мг/дм^3), рассчитанный по формулам

$$\Delta_{X_{пр+доб}} = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}_{пр + доб}, \quad (13)$$

$$\Delta_{X_{пр}} = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}_{пр}, \quad (14)$$

где $\pm\,\delta$ — относительное значение показателя точности (границы относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0{,}95$), %.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия

$$|K_K| \le K. \quad (15)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (15) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют согласно [1] или ГОСТ ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности промежуточной прецизионности и правильности.

14.2 Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

14.3 Рекомендуется устанавливать не менее одного контролируемого периода в год. В пределах контролируемого периода получают не менее 20 результатов контрольных измерений для построения контрольных карт Шухарта.

Приложение А
(рекомендуемое)

Индикаторные электроды и составы фоновых электролитов

А.1 Рекомендуемые индикаторные электроды, составы фоновых растворов в электрохимической ячейке и ориентировочное значение потенциала аналитического сигнала каждого элемента, регистрируемого на вольтамперограмме относительно хлорсеребряного электрода сравнения, приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Определяемый элемент	Индикаторный электрод	Раствор фонового электролита		Электрохимический потенциал аналитического сигнала элемента, В
		Состав	Молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм^3	
Zn	РПЭ или АмЭ	Муравьиная кислота	0,36	–0,90
Cd				–0,60
Pb				–0,40
Cu				–0,05
Zn	Hg-УЭ *in situ*	хлористый калий, соляная кислота, азотнокислая ртуть (II)	0,42 0,02 $5 \cdot 10^{-5}$	–1,0
Cd		или		–0,65
Pb		соляная кислота, азотнокислая ртуть (II)	0,05 $1,5 \cdot 10^{-4}$	–0,45
Cd	Hg-УЭ *in situ*	хлористый калий, соляная кислота, азотнокислая ртуть (II)	0,42 0,02 $5 \cdot 10^{-5}$	–0,65
Pb		или соляная кислота, азотнокислая ртуть (II)	0,05 $1,5 \cdot 10^{-4}$	–0,45
Cu	Hg-УЭ *in situ*	хлористый калий, соляная кислота, азотнокислая ртуть (II)	0,42 0,02 $5 \cdot 10^{-5}$	–0,22
		или соляная кислота, азотнокислая ртуть (II)	0,05 $1,5 \cdot 10^{-4}$	
Zn	Hg-УЭ *in situ*	хлористый калий, соляная кислота, азотнокислая ртуть (II) нитрат галлия [5-кратный избыток по отношению к меди (II)] уксуснокислый натрий (который добавляют для установления pH на уровне 5,5)	0,42 0,02 $5 \cdot 10^{-5}$ 1,0	–1,00
		или соляная кислота, азотнокислая ртуть (II)	0,05 $1,5 \cdot 10^{-4}$	

Приложение Б
(рекомендуемое)

Параметры измерений

Б.1 Электрохимические параметры проведения измерений для каждого элемента для используемого индикаторного электрода приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Наименование электрохимического параметра	Значение параметра для определяемого элемента					
	Cd Pb	Zn	Cu	Cd, Pb	Zn	Cu
	Индикаторный электрод					
	РПЭ, АмЭ	РПЭ, АмЭ	РПЭ, АмЭ	Hg-УЭ *in situ*	Hg-УЭ *in situ*	Hg-УЭ *in situ*
Потенциал электронакопления, В	–1,15	–1,40	–0,80	–1,40 или –1,3	–1,40 или –1,3	–0,95 или –0,90
Начальный потенциал развертки, В	–0,85	–1,30	–0,40	–1,40	–1,40	–0,95
Конечный потенциал развертки, В	–0,10	–0,50	0,15	0,30	0,30	0,10
Скорость изменения потенциала, мВ/с	80	80	80	50 или 75	50 или 75	50 или 75
Режим развертки потенциала	Постоянно-токовый			Переменно-токовый		
Примечание — Потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.						

Библиография

[1] РМГ 76–2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа»

УДК 664:543.06:006.354 МКС 67.050

Ключевые слова: пищевые продукты, продовольственное сырье, инверсионно-вольтамперометрический метод определения, вольтамперограмма, токсичные элементы, кадмий, свинец, медь, цинк, межгосударственный стандартный образец, хлорсеребряный электрод, ртутно-пленочный электрод, ртуть-углеродсодержащий электрод

Редактор *К.В. Дудко*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 20.09.2016. Подписано в печать 27.09.2016. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,90. Тираж 37 экз. Зак. 2315.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

Поправка к ГОСТ 33824—2016 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	Минэкономразвития Республики Армения

(ИУС № 6 2019 г.)

gost.e-ecolog.ru