ГОСУДАРСТВЕННОЕ
САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СБОРНИК

МЕТОДИЧЕСКИХ ДОКУМЕНТОВ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕДЕРАЛЬНОГО ЗАКОНА ОТ 12.06.08 №88-ФЗ

«Технический регламент на молоко и молочную продукцию»

Часть 14

МОСКВА 2010

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

Сборник методических документов, необходимых для обеспечения применения Федерального закона от 12 июня 2008 г. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию»

Часть 14

ББК 51.23
С23

С23 **Сборник** методических документов, необходимых для обеспечения применения Федерального закона от 12 июня 2008 г. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию».—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—76 с.

ISBN 5—7508—0771—1

В сборник включены методические документы, содержащие правила и методы исследований (испытаний) и измерений, а также правила отбора образцов для проведения исследований (испытаний) и измерений, в соответствии с постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации Г. Г. Онищенко от 08.12.2008 № 67.

Настоящие «Методические указания» предназначены санитарно-эпидемиологических станций Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза СССР к лабораторий других министерств и ведомств занижающихся анализом остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

«Методические указания» подготовлены Главным санитарно-эпидемиологическим управлением Министерства здравоохранения СССР, Государственной комиссией по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при Министерстве сельского хозяйства СССР, Всесоюзным научно-исследовательским институтом гигиены и токсикологии пестицидов (лаборатория аналитической химии пестицидов и лаборатория кибернетических исследований пестицидов в окружающей среде), Всесоюзным научно-исследовательским институтом химических средств защиты растений (сектор анализа пестицидов).

ББК 51.23

Технический редактор Г. И. Климова

Подписано в печать 18.02.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,75

Тираж 200 экз. Заказ 14

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2010
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

Содержание

Методические указании по определению сульфидоюса в мясе, молоке и кормах методом тонкослойной хроматографии....4

Нормативы и методы микробиологического контроля продуктов детского питания, изготовленных на молочных кухнях системы здравоохранения....16

Методические указания по выделению, идентификации и количественному определению насыщенных, моно-, би-, три- и ряда полициклических ароматических углеводородов в пищевых продуктах: № 4721—88....23

Методические указания по обнаружению, идентификации и определению содержания деэоксиниваленола (вомитоксина) и зеараленона в зерне и зернопродуктах....31

Временые методические указания по определеню митака в растительном материале, почве, воде, органах, тканях и молоке животных методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии....45

Методические указания по обнаружению и определению содержания общей ртути в пищевых продуктах методом беспламенной атомной абсорбции....52

Атомно-абсорбционные методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье....60

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель главного Государственного
санитарного врача
Российской Федерации
А.А. МОНИСОВ
№ 01-19/47-11
«25» декабря 1992 г.

Атомно-абсорбционные методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье

Методические указания

Настоящие методические указания распространяются на пищевое сырье и пищевые продукты и устанавливают атомно-абсорбционный метод определения свинца, кадмия, меди, цинка, железа, никеля и хрома.

Метод основан на деструкции органической основы пробы способом сухой (термической) минерализации или способом мокрой (кислотной) минерализации, или способом кислотной экстракции (неполной минерализации) и растворении минерализата в водных растворах кислот в особых случаях проводится экстракционное концентрирование токсичных элементов с диэтилдитиокарбаматом натрия. Последующее определение содержания металлов в водных или органических растворах проводят методом пламенной атомной абсосбции.

1. Метод отбора и подготовки проб

Отбор и подготовку лабораторной пробы к испытанию проводят в соответствии с НТД на данный вид продукции. Из объединенной лабораторной пробы для испытания отбирают две параллельных навески.

При отборе проб и приготовлении гомогенизированной объединенной лабораторной пробы следует избегать ее контакта с предметами, содержащими определяемые металлы. Загрязнение лабораторной пробы железом, хромом и никелем может происходить при контакте с нержавеющей сталью, свинцом – с резиной, кадмием – с некоторыми видами пластмасс и т. д. Эти загрязнения контрольным опытом не учитываются и могут давать заметное завышение результатов.

2. Минерализация проб

2.1. Способ сухой минерализации

2.1.1. Способ основан на полном разложении органических веществ путем сжигании пробы сырья или продукта в электропечи при контролируемом температурном режиме и предназначен для всех видов сырья и продуктов, кроме продуктов с содержанием жира 60 % и более.

2.1.2. Аппаратура, материалы, реактивы.

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г не ниже 2-го класса точности

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 500 г 4-го класса точности

Электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 500 °С

Щипцы тигельные

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919 или горелка газовая

Баня водяная

Чаши или тигли кварцевые по ГОСТ 19908 или чаши (тигли) фарфоровые по ГОСТ 9147 №№ 2—4

Стекла часовые или чашки Петри для накрытия тиглей (чашек)

Пипетка по ГОСТ 20292 5-2-1, 5-2-2, 6-2-5, 6-2-10, 2-1-20, 2-1-50

Цилиндры по ГОСТ 1770 1-5, 1-10, 1-25, 1-50 и 1-500

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678 с синей лентой диаметром 7—10 см

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709

Вода бидистиллированная

Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос.ч. или другой квалификации перегнанная; раствор в бидистиллированной воде (1 : 1) по объему

Кислота соляная по ГОСТ 14261, ос.ч. или другой квалификации перегнанная; раствор в бидистиллированной воде (1 : 1) по обьему;

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.; раствор в бидистиллированной воде (1 : 9) по обьему;

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Допускается применение других аппаратуры, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

2.1.3. Подготовка к минерализации.

2.1.3.1. Новую и сильно загрязненную лабораторную посуду после обычной мойки в растворе любого моющего средства промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. Процедура очистки лабораторной посуды непосредственно перед использованием включает следующие последовательные этапы: мойка посуды горячей азотной кислотой (1 : 1), ополаскивание дистиллированной водой, мойка горячей соляной кислотой (1 : 1), ополаскивание дистиллированной водой 3—4 раза, ополаскивание бидистиллированной водой 1—2 раза, сушка. Для мытья посуды допускается использование растворов технических кислот в дистиллированной воде.

2.1.3.2. Продукты, содержащие углекислый газ (пиво, минеральные воды, газированные соки, вина и т. п.), освобождают от него встряхиванием в открытой посуде в течение 20—30 мин или подсоединяя емкость с пробой к водоструйному насосу на 2—3 мин

2.1.3.3. В чашку или тигель берут навеску продукта, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г. Минимальная масса навесок, обеспечивающая стандартную точность определений при концентрациях металлов в пробе в 2—3 раза ниже предельно-допустимых санитарных норм, указана в табл. 1.

Таблица 1

Минимальная масса навески, г (или объем пробы в $см^3$) *при анализе пищевых продуктов на содержание токсичных элементов*

Наименование сырья и продукции	Элемент						
	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Ni	Cr
Фрукты, овощи и продукты их переработки	20	20	5	10	–	10	40
Мясо и мясо птицы	10	10	5	2	–	20	40
Печень, почки и другие внутренние органы	10	2	1	1	–	2	30
Консервы мясные и мясорастительные	10	10	5	2	–	20	40
Желатин	2	15	1	1	–	2	15
Яйцо, меланж	20	20	5	2	–	20	20
Яичный порошок	2	5	1	1	–	2	2
Растительные масла и животные жиры	25	20	20	10	25	25	20
Рыба и морепродукты	10	5	2	2	–	20	50
Зерно и продукты его переработки, хлеб	20	15	2	2	–	5	20
Кондитерские изделия	10	10	1	5	–	2	15
Молоко и молочные продукты:							
жидкие	100	50	20	20	–	50	100
сухие	10	5	2	2	–	5	10
творог, сыры	20	5	5	3	–	10	30
молочные консервы	20	10	10	5	–	25	50
сливочное масло	50	30	40	20	40	50	50
Вино, коньяк, пиво, безалкогольные напитки	50	20	10	25	25	50	100
Минеральная вода	100	50	20	50	50	50	100

Примечание. При одновременном анализе из одной навески нескольких элементов берется максимальная из перечисленных величина навески.

2.1.3.4. В каждой серии анализов проводят два параллельных контрольных опыта: чашки (тигли, стаканы, колбы), не содержащие навесок, участвуют во всех дальнейших операциях – обугливания, озоления, растворения, экстракции – одновременно с пробами для контроля загрязнений посуды, оборудования и реактивов в данной серии испытаний.

В контрольных опытах добавляют то же количество тех же реактивов, что и в пробы. Время их нахождения в электропечи, на плитке и т. д. также должно быть одинаковым.

2.1.4. Минерализация проб

2.1.4.1. К навескам проб добавляют 96 %-ный этиловый спирт из расчета 5 $см^3$ спирта на 1 г сухого вещества пробы. Тигли с навесками накрывают часовыми стеклами, чашками Петри или другими чистыми крышками и выдерживают при комнатной температуре 1—2 дня. Эта процедура ускоряет процесс дальнейшего озоления и повышает точность анализов.

К молоку и жидким молочным продуктам перед высушиванием вместо спирта добавляют соляную кислоту (1 : 1) из расчета 1 $см^3$ кислоты на 20 $см^3$ продукта.

Продукты с высоким содержанием сахара (кондитерские изделия, джемы, компоты) обрабатывают серной кислотой (1 : 9) из расчета 5 $см^3$ кислоты на 1 г сухого вещества и выдерживают 2 дня.

Продукты с содержанием жира 20—60 % (сыр, масличные семена, шрот, белковые продукты) обрабатывают азотной кислотой (1 : 1) из расчета 1—1,5 $см^3$ кислоты на каждые 10 г продукта и выдерживают 15 мин.

2.1.4.2. Пробы высушивают в сушильном шкафу при 150 °С (если отсутствуют агрессивные кислотные пары) или на электроплитке со слабым нагревом. Для ускорения сушки можно применять одновременное облучение проб ИК-лампой.

2.1.4.3. Высушенные пробы осторожно обугливают на электроплитке или газовой горелке до прекращения выделения дыма, не допуская воспламенения и выбросов.

2.1.4.4. Помещают тигли в холодную электропечь и, повышая ее температуру на 50 °С каждые полчаса, доводят температуру печи до 450 °С. При этой температуре продолжают минерализацию в течение 10—15 часов до получения серой золы.

Охлажденную до комнатной температуры золу смачивают по каплям азотной кислотой (1 : 1) из расчета 0,5—1 $см^3$ кислоты на навеску, выпаривают на водяной бане и досушивают на электроплитке со слабым нагревом. Помещают золу в электропечь, доводят ее температуру до 300 °С и выдерживают 0,5 ч. Этот цикл (обработка кислотой, сушка, озоление) может быть повторен несколько раз.

Минерализацию считают законченной, когда зола станет белого или слегка окрашенного цвета без обугленных частиц.

2.2. Способ мокрой минерализации

2.2.1. Способ основан на полном разложении органических веществ пробы при нагревании в смеси концентрированных азотной кислоты, серной кислоты и перекиси водорода и предназначен для всех видов сырья и продуктов, кроме сливочного масла и животных жиров.

2.2 2. Аппаратура, материалы, реактивы.

Аппаратура, материалы и реактивы, указанные в п.2.1.2, а также указанные ниже.

Штатив химический

Колбы Кьельдаля по ГОСТ 25336 2-50-29, 2-100-29, 2-25-29 или колбы плоскодонные по ГОСТ 25336 П-2-250-34 ТХС

Стаканы по ГОСТ 25336 В-1-50, В-1-100 или В-1-150

Колбы мерные по ГОСТ 1770 2-25-2, 2-50-2 или 2-1000-2

Колбы по ГОСТ 25336 Кн-2-1000-29 или Кн-2-1000-34

Шарики стеклянные, используемые для обеспечения равномерности кипения

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929, х. ч.

2.2.3. Подготовка к минерализации.

2.2.3.1. Мойка лабораторной посуды, отбор и подготовка проб проводятся по пп.2.1.3.1—2.1.3.3.

2.2.3.2. Навеску жидких и пюреобразных продуктов, указанную в табл. 1, взвешивают в стакане, переносят в колбу Кьельдаля или плоскодонную колбу, смывая стенки стакана 10—15 $см^3$ бидистиллированной воды. Можно брать навеску непосредственно в плоскодонную колбу.

Навеску твердых и пастообразных продуктов берут на обеззоленный фильтр, заворачивают в него и стеклянной палочкой помещают на дно колбы Кьельдаля или плоскодонной колбы.

Пробы напитков отмеряют пипеткой, переносят в колбу Кьельдаля и упаривают на электроплитке до 10—15 $см^3$.

Навеску сухих продуктов (желатин, яичный порошок и т. п.) помещают в колбу и добавляют 15 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают. Желатин оставляют на 1 час для набухания.

2.2.3.3. Одновременно с пробами в каждой серии анализов проводится два контрольных опыта: в пустые колбы добавляют те же количества реактивов, что и в колбы с пробами и проводят их через все стадии анализа для контроля уровня загрязнений. Уровень загрязнений содержащимися в реактивах примесями в способе мокрой минерализации в связи с большими объемами добавляемых кислот выше, чем в способе

сухой минерализации. Это требует уделять особое внимание чистоте реактивов. Желательно каждую партию реактивов перед использованием проверять на содержание в них определяемых элементов и при необходимости проводить их замену или дополнительную очистку.

2.2.4. Минерализация проб.

2.2.4.1. Минерализация проб сырья и пищевых продуктов кроме растительных масел, маргарина, пищевых жиров.

В колбу вносят азотную кислоту из расчета 10 $см^3$ на каждые 5 г продукта и выдерживают не менее 15 мин, затем вносят 2—3 чистых стеклянных шарика, закрывают грушевидной пробкой и нагревают на электроплитке вначале слабо, затем сильнее, упаривая содержимое колбы до объема около 5 $см^3$.

Колбу охлаждают, вносят 10 $см^3$ азотной кислоты, упаривают до 5 $см^3$. Этот цикл повторяют 2—4 раза до прекращения выделения бурых паров.

В колбу вносят 10 $см^3$ азотной кислоты, 2 $см^3$ серной кислоты и 2 $см^3$ перекиси водорода на каждые 5 г продукта. (Минерализацию молочных продуктов проводят без добавления серной кислоты). Не допускается изменять последовательность внесения кислот: перекись водорода всегда добавляется последней. Содержимое колбы упаривают до 5 $см^3$, не допуская образования коричневой окраски жидкости. При появлении коричневой окраски нагревание прекращают. Охлаждают колбу до комнатной температуры.

В колбу добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты и 2 $см^3$ перекиси водорода и нагревают до появления белых паров серного ангидрида. Если при этом раствор не обесцветился, эту процедуру повторяют. Минерализацию считают законченной, если раствор после охлаждения остается бесцветным.

2.2.4.2. Для удаления остатков кислот в охлажденную колбу добавляют 10 $см^3$ дистиллированной воды, нагревают до появления белых паров и после этого кипятят еще 10 мин. Охлаждают. Добавление воды и нагревание повторяют еще 2 раза.

Если при этом образуется осадок, в колбу вносят 20 $см^3$ бидистиллированной воды, 2 $см^3$ серной кислоты, 5 $см^3$ соляной кислоты и кипятят до растворения осадка, дополняя испаряющуюся воду. После растворения осадка раствор упаривают на водяной бане до влажных солей.

2.2.4.3. Минерализация растительных масел, маргарина, пищевых жиров.

Колбу с навеской нагревают на электроплитке 7—8 часов до образования вязкой массы, охлаждают, добавляют 25 $см^3$ азотной кислоты и вновь осторожно нагревают, избегая бурного вспенивания. После прекращения вспенивания в охлажденную колбу добавляют 25 $см^3$ азотной

кислоты и 12 $см^3$ перекиси водорода и нагревают до получения бесцветной жидкости. Если жидкость темнеет, к ней периодически добавляют по 5 $см^3$ азотной кислоты, продолжая нагревание до завершения минерализации. Минерализацию считают законченной, если раствор после охлаждения остается бесцветным. Затем продолжают процедуру по п. 2.2.4.2.

2.3. Способ кислотной экстракции

2.3.1. Способ основан на экстракции токсичных элементов из пробы продукта кипячением с разбавленной (1 : 1) по объему соляной кислотой или разбавленной (1 : 2) по объему азотной кислотой и предназначен для растительного и сливочного масел, маргарина, пищевых жиров и сыров.

2.3.2. Аппаратура, материалы, реактивы

Аппаратура, материалы и реактивы, указанные в пп. 2.1.2 и 2.2.2, а также указанные ниже:

Колба по ГОСТ 25336, Кн-1-250-29/32 ТСХ или П-1-250-29/32 ТС;

Холодильник по ГОСТ 25336, ХШ-1-200-29/32 ТС;

Воронка делительная по ГОСТ 25336, ВД-2-250-29/32 ХС.

2.3.3. Подготовка к экстракции.

Мытье посуды проводят по п. 2.1.3.1, взятие навесок – по п. 2.1.3.3.

2.3.4. Проведение экстракции.

Экстракция проводится в термостойкой колбе с навеской продукта. В колбу цилиндром вносят 40 $см^3$ раствора соляной кислоты в бидистиллированной воде (1 : 1) по объему и столько же азотной кислоты (1 : 2). В колбу добавляют несколько стеклянных шариков, вставляют в нее холодильник, помещают на электроплитку, покрытую асбестом, и кипятят в течение 1,5 часов с момента закипания. Затем содержимое колбы медленно охлаждают до комнатной температуры, не вынимая холодильника.

Колбу с экстракционной смесью сливочного масла, жиров или маргарина с кислотой помещают в холодную водяную баню для затвердения жира. Затвердевший жир прокалывают стеклянной палочкой, жидкость фильтруют через фильтр, смоченный используемой для экстракции кислотой, в кварцевую или фарфоровую чашу. Оставшийся в колбе жир расплавляют на водяной бане, добавляют 10 $см^3$ кислоты, встряхивают, охлаждают, после охлаждения жир прокалывают и жидкость сливают через тот же фильтр в ту же чашу, затем промывают фильтр 5—7 $см^3$ бидистиллированной воды.

Экстракционную смесь растительного масла с кислотой переносят в делительную воронку. Колбу ополаскивают 10 $см^3$ кислоты, которую

сливают в ту же воронку. После разделения фаз нижний водный слой сливают через смоченный кислотой фильтр в кварцевую или фарфоровую чашу, фильтр промывают 5—7 $см^3$ бидистиллированной воды.

Экстракционную смесь сыра с кислотой фильтруют через смоченный кислотой фильтр в кварцевую или фарфоровую чашу.

Колбу ополаскивают 10 $см^3$ кислоты, которую фильтруют через тот же фильтр, затем фильтр промывают 5—7 $см^3$ бидистиллированной воды.

2.3.5. Профильтрованный экстракт осторожно выпаривают и обугливают на электроплитке, а затем озоляют в электропечи по п. 2.1.4.4.

2.3.6. Контрольный опыт проводится по п. 2.1.3.4.

2.4. Приготовление растворов для анализа

2.4.1. Метод предназначен для получения растворов минерализатов проб продуктов и пищевого сырья для анализа методом пламенной атомной абсорбции с использованием градуировочного графика.

Метод основан на растворении золы проб в водных растворах кислот с последующим разбавлением или концентрированием растворов в случае необходимости и приготовлении стандартных растворов сравнения с адекватной растворам проб матрицей и концентрацией токсичных элементов.

2.4.2. Аппаратура, материалы, реактивы.

Аппаратура, материалы и реактивы, указанные в пп. 2.1.2, 2.2.2, 2.3.2, а также указанные ниже:

Аммиак водный по ГОСТ 3760, х.ч., раствор с массовой долей 5 %;

Изоамиловый эфир уксусной кислоты (изопентилацетат) по ТУ 6-09-1240, ч. или бутиловый эфир уксусной кислоты по ГОСТ 22300, ч;

Кислота лимонная по ГОСТ 3652, х.ч., раствор в бидистиллированной воде с массовой долей 20 %;

Натрия N,N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, ч.д.а., раствор в бидистилливанной воде с массовой долей 0,5 % (готовят в день проведения анализа);

Фенолфталеин по ГОСТ 5850, раствор водно-спиртовой с массовой долей 1 %;

Медь сернокислая пятиводная по ГОСТ 4165, х.ч;

Цинк гранулированный по ГОСТ 989, ч.д.а. или цинка оксид по ГОСТ 10262, х.ч.;

Кадмий гранулированный по ТУ 6-09-3095. ч.д.а.;

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236. х.ч.;

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, х.ч.;

Никель по ГОСТ 849.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, х.ч.;

Кислота азотная по п. 2.1.2, раствор в бидистиллированной воде с массовой долей 1 %;

Кислота соляная по п. 2.1.2, раствор в бидистиллированной воде с массовой долей 1 %;

Допускается применение других аппаратуры, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

2.4.3. Мойка лабораторной посуды – по п. 2.1.3.1.

2.4.4. Приготовление испытуемого раствора.

В чашку (тигель, колбу, стакан) с озоленной любым из описанных способов пробой добавляют азотную (1 : 1) кислоту из расчета 1—5 $см^3$ кислоты на навеску в зависимости от зольности продукта и нагревают на водяной бане или электроплитке с асбестом до растворения золы. Раствор выпаривают до влажных солей, растворяют в 15—20 $см^3$ 1 %-ной азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и доводят до метки той же кислотой.

Если зола растворилась не полностью, раствор с осадком упаривают до влажных солей, перерастворяют в минимальном объеме соляной кислоты (1 : 1), еще раз упаривают до влажных солей и растворяют в 15—20 $см^3$ 1 %-ной соляной кислоты. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и доводят до метки той же кислотой.

Если зола и в этом случае растворилась не полностью, раствор с осадком доводят до объема 30—40 $см^3$ 1 %-ной соляной кислотой и подогревают на водяной бане или электроплитке при слабом нагреве в течение 0,5 часа. Если осадок опять не растворился, раствор отфильтровывают через промытый растворителем фильтр, осадок промывают и отбрасывают, а фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки той же кислотой.

Полученные растворы используются для непосредственного определения содержания токсичных элементов. В некоторых случаях может потребоваться разбавление или концентрирование исходных растворов.

2.4.5. Разбавление растворов.

Разбавление испытуемых растворов проводится раствором той же 1 %-ной кислоты (азотной или соляной), в которой растворялись минерализаты проб в данной серии анализов. Разбавление проводится в тех случаях, если при первых измерениях концентрация элементов в исходном растворе оказалась выше уровней, указанных в п. 2.4.7.3.

Коэффициент разбавления $K > 1$ равен:

$$K = \frac{V_2}{V_1}, \text{ где}$$

V_1 – объем аликвоты, взятой для разбавления, $см^3$;

V_2 – объем разбавленного раствора, $см^3$.

2.4.6. Экстракционное концентрирование.

Концентрирование методом экстракции проводят в следующих случаях:

а) если при первых измерениях концентрация свинца в исходном растворе оказалась ниже 0,1 мкг/$см^3$, кадмия – ниже 0,02 мкг/$см^3$;

б) если имеется необходимость повышения точности анализа;

в) если содержание элемента в исходном растворе оказывается ниже достигнутого в данной серии измерений предела обнаружения и имеется необходимость двусторонней оценки содержания элемента в продукте;

г) если не проводится коррекция фонового поглощения, существенно влияющая на результаты определения свинца, кадмия и никеля.

В стаканы вместимостью 100 или 150 $см^3$ помещают аликвоты испытуемых растворов объемом от 10 до 50 $см^3$ в зависимости от требований к степени концентрирования и такие же по объему аликвоты контрольных растворов и доводят их объем до 50 $см^3$ 1 %-ным раствором кислоты, применявшейся при растворении проб. Коэффициент разбавления этих растворов учитывается в расчетах, как в п. 2.4.5. Одновременно в такие же стаканы помещают по 50 $см^3$ стандартных растворов сравнения.

При проведении экстракции с целью повышения чувствительности и точности анализа используют раствор сравнения с минимальной концентрацией, полученный по п. 2.4.7.3, стандартные растворы с содержанием элемента в 2 и 10 раз ниже минимальной и стандарт, полученный по п.2.4.7.4.

При использовании спектрофотометров, не имеющих корректоров фонового поглощения, концентрации элементов в растворах сравнения, взятых для экстракции, не должны превышать следующих уровней: для свинца – 2, для кадмия – 0,1, для никеля – 1 мкг/$см^3$.

В стаканы приливают по 10 $см^3$ раствора лимонной кислоты, добавляют по 2—3 капли фенолфталеина и титруют раствором аммиака до появления слаборозовой окраски. Растворы переносят в делительные воронки или мерные колбы вместимостью 100 $см^3$, приливают по 5 $см^3$

раствора диэтилдитиокарбамата натрия и по 5 $см^3$ эфира и встряхивают в течение 1 мин.

При использовании делительных воронок после разделения фаз нижний водный слой отбрасывают, а органические экстракты собирают в пробирки и закрывают пробками.

При проведении экстракции в мерных колбах в них доливают такое количество бидистиллированной воды, чтобы органический слой оказался в горле колбы, и при измерениях отбирают органическую фазу подающим капилляром распылителя непосредственно из горла колбы, не допуская его погружения в водную фазу.

На рассеянном свету экстракты устойчивы в течение рабочего дня.

Коэффициент концентрирования $K < 1$ равен:

$$\hat{E} = \frac{V_2}{V_1}, \text{ где}$$

V_1 – объем аликвоты, взятой для концентрирования, $см^3$;

$V_2 = 5$ – объем органической фазы, $см^3$.

2.4.7. Приготовление стандартных растворов.

2.4.7.1. Основные стандартные растворы элементов готовят для свинца по ГОСТ 4212 или ГОСТ 26932, кадмия – по ГОСТ 26933, меди – по ГОСТ 4212 или по ГОСТ 26931, цинка – по ГОСТ 4212 или по ГОСТ 26934, железа, никеля, хрома – по ГОСТ 4212. Допускается использование стандартных растворов с гарантированной концентрацией металла 1 000 $мкг/см^3$, которые должны быть приготовлены на азотнокислой или солянокислой основе с концентрацией кислоты не менее 1 %. Возможно приготовление стандартных растворов из окислов или устойчивых солей металлов с постоянной стехиометрией.

Основные стандартные растворы хранят в герметичной посуде из твердых сортов стекла или полиэтилена высокого давления на рассеянном свету. Гарантированный срок хранения основных растворов – не менее года.

2.4.7.2. Промежуточные стандартные растворы элементов готовят последовательным разбавлением основных растворов в 10 и 100 раз 1 %-ой азотной кислотой. Эти растворы хранят в герметичной посуде не более года.

2.4.7.3. Стандартные растворы сравнения готовят из промежуточных растворов путем их разбавления тем же раствором кислоты, что и растворы проб. Содержание элементов в стандартных растворах сравнения не должно выходить за пределы следующих диапазонов рабочих концентраций: для железа и цинка 0,1—10, для меди 0,05—5, для хрома и никеля

0,1—5, для свинца 0,1—2, для кадмия 0,02—1 мкг/см^3. Диапазоны рабочих концентраций могут быть сужены по сравнению с указанными.

В рабочих диапазонах достаточно иметь по 3—4 стандартных раствора сравнения. Допускается приготовление смешанных стандартных растворов сравнения. Растворы с концентрацией металлов от 1 до 10 мкг/см^3 хранят в герметичной посуде не более месяца, растворы с концентрацией менее 1 мкг/см^3 готовят за 2—3 часа до начала измерений ежедневно.

2.4.7.4. В качестве нулевого стандарта (бланкового раствора) применяется 1 %-ный раствор азотной или соляной кислоты, используемый в данной серии испытаний для растворения проб и разбавления растворов.

3. Метод атомно-абсорбционных измерений

3.1. Метод предназначен для определения содержания железа, цинка, меди, свинца, кадмия, никеля или хрома в растворах минерализатов пищевых продуктов и сырье способом градуировочного графика.

Метод основан на распылении раствора минерализата в воздушно-ацетиленовом пламени и измерении резонансного поглощения атомов определяемого элемента при помощи атомно-абсорбционного спектрофотометра.

3.2. Аппаратура, материалы, реактивы.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр, укомплектованный горелкой для воздушно-ацетиленового пламени и источниками резонансного излучения железа, цинка, меди, свинца, кадмия, никеля и хрома (лампами с полым катодом, безэлектродными разрядными лампами или другими равноценными источниками).

Компрессор воздушный, соответствующий требованиям технической инструкции для спектрофотометра, или сжатый воздух в баллонах.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 2457 в баллонах.

3.3. Подготовка спектрофотометра к работе и выбор условий измерения.

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по техническим инструкциям, прилагаемым к спектрофотометру. Особенности измерения низких концентраций элементов требуют тщательного соблюдения следующих требований, способствующих уменьшению дрейфа и «памяти» и увеличению отношения сигнала к шуму:

а) прогрева источника излучения перед началом измерений не менее 0,5 часа;

б) юстировки источников резонансного и нерезонансного излучения;

в) прогрева включенной горелки перед началом измерений с одновременной ее промывкой дистиллированной водой в течение 5—10 минут;

г) точной настройки монохроматора на резонансную линию по максимуму излучения при минимальной щели, но проведения измерений при максимальной щели с соответствующей коррекцией рабочего тока фотоумножителя (если при этом не происходит завышения результатов за счет наложения соседних резонансных линий, что проверяют для каждого прибора и лампы экспериментально);

д) юстировки высоты горелки и соотношения воздух/ацетилен во время прогрева горелки по максимуму абсорбции одного из стандартных растворов сравнения. Исходный состав пламени перед юстировкой его состава по давлению ацетилена (при фиксированном давлении воздуха) устанавливается при измерениях абсорбции хрома в области восстановительного пламени (начало свечения), для других элементов – вблизи стехиометрического пламени. Высота горелки перед точной юстировкой максимума поглощения устанавливается в интервале 7—10 мм. При юстировке необходимо вводить поправки на смещение нуля.

Используются наиболее чувствительные линии поглощения элементов со следующими длинами волн:

железо – 248,3 нм
цинк – 213,9 нм
медь – 324,8 нм
свинец – 283,3 или 217,0 нм
кадмий – 228,8 нм
никель – 232,5 нм
хром – 357,9 или 359,4 нм.

Выбор резонансной линии при измерениях абсорбции свинца и хрома зависит от технических характеристик лампы и спектрофотометра. Он проводится в специальной серии экспериментов по критерию большего отношения сигнал/шум и по меньшей величине дрейфа нуля и чувствительности.

3.4. Проведение измерений.

3.4.1. Распыляя в пламя нулевой стандарт (при использовании концентрирования – его экстракт), устанавливают показания прибора на нуль. Затем в порядке возрастания концентрации измеряют абсорбцию стандартных растворов сравнения (или их экстрактов). В конце градуировки отмечают положение нулевой линии при распылении нулевого стандарта.

3.4.2. Измеряют абсорбцию небольшого числа (5—10) испытуемых и контрольных растворов, промывая после каждого измерения систему

распылителя и горелки дистиллированной водой или нулевым стандартом (для экстрактов – эфиром) до возвращения сигнала к показаниям, близким к нулю. Повторяют точное измерение абсорбции нулевого стандарта и одного из стандартов сравнения, наиболее близкого по концентрации к испытуемым растворам. Если при этом не отмечается заметного смещения нулевой линии и изменения абсорбции стандарта, продолжают измерения абсорбции испытуемых растворов, периодически контролируя положение нуля и чувствительность и заканчивая измерения полной градуировкой.

При прямом определении в испытуемых растворах кадмия, свинца и никеля обязательно проводят коррекцию фонового поглощения.

Проведение абсорбции каждого раствора проводится не менее 2 раз.

3.4.3. Если в процессе измерений отмечается смещение нулевой линии или изменение чувствительности, каждая малая серия испытуемых растворов измеряется дважды в прямом и обратном порядке, начинаясь и заканчиваясь полной градуировкой. Объем малых серий определяется скоростью дрейфа: число растворов в серии должно быть таким, чтобы изменение абсорбции стандартов сравнения в последовательных градуировках не превышало 5 % отн. Если смещение нулевой линии не корректируется автоматическими устройствами, оно должно учитываться путем введения поправок к сигналам поглощения проб и стандартов. Дрейф нуля внутри одной малой серии измерений считается линейным.

3.4.4. Определение предела обнаружения проводится после окончания измерений абсорбции полной серии испытуемых растворов. Для этого проводится 20-кратное измерение абсорбции стандартного раствора с минимальной концентрацией, или любого испытуемого раствора, или смеси остатков растворов с низкой концентрацией элемента. В зависимости от наличия дрейфа измерения проводятся по п. 3.4.2 или по п. 3.4.3 – по той же методике, что и для испытуемых растворов. На основе полученной статистики рассчитывается стандартное (среднеквадратичное) отклонение от среднего единичного измерения S_o, мкг/см^3. Утроенная величина стандартного отклонения $3S_o$ считается пределом обнаружения элемента в растворе при $P = 0{,}99$ для данной серии измерений.

Если в проведенной серии измерений присутствует не менее 10 растворов с концентрацией элемента не выше 0,2 мкг/см^3, то стандартное отклонение рассчитывают по формуле:

$$S_o = \sqrt{\frac{\sum (C_i' - C_i'')^2}{2 \cdot K}}$$

$(C_i' - C_i'')$ – расхождение параллельных измерений концентрации элемента в *i*-том растворе,

K – количество растворов.

4. Обработка результатов

4.1. При наличии в приборе компьютерной системы расчета концентрации по величине абсорбции используют рекомендованные в технической инструкции прибора компьютерные программы. При ручной обработке данных строят график зависимости абсорбции от концентрации. Допускается применять линейную, кусочно-линейную или сглаженную нелинейную аппроксимацию градуировочной функции. При построении графика для каждой малой серии измерений используют среднеарифметические значения абсорбции стандартных растворов сравнения, полученные до и после измерений абсорбции испытуемых растворов и исправленные на величину смещения нулевой линии. По графику определяют концентрацию элемента в испытуемых и контрольных растворах.

Значения концентрации, более низкие, чем достигнутый предел обнаружения $3S_o$ считаются равными нулю. В дальнейших расчетах используют средние арифметические параллельных измерений.

4.2. Массовую долю элемента в пробе (m), млн$^{-1}$, рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{(C_x - C_k) \cdot V \cdot K}{P}, \text{ где}$$

C_x – концентрация элемента в испытуемом растворе, мкг/см^3,

C_k – среднеарифметическая концентрация элемента для параллельных контрольных растворов, мкг/см^3,

V – исходный объем испытуемого раствора, см^3,

P – навеска пробы, г,

K – коэффициент разбавления.

4.3. Если разность $(C_x - C_k)$ оказывается меньше предела обнаружения $3S_o$, то дается односторонняя оценка максимально возможного содержания элемента в продукте в млн$^{-1}$:

$$m < \frac{3\,S_o \cdot V \cdot K}{P \cdot \sqrt{n}}, \text{ где}$$

n – число параллельных измерений абсорбции испытуемого раствора.

4.4. За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

4.5. Допускаемое расхождение между двумя параллельными результатами, полученными в одной лаборатории в одной серии измерений (сходимость r), зависит от массовой доли элемента в продукте и при P = 0,95 не должно превышать значений, указанных в таблице 2.

4.6. Допускаемое расхождение между результатами испытаний, выполненных в двух разных лабораториях (воспроизводимость R), зависит от массовой доли элемента в продукте и при $P = 0,95$ не должно превышать значений, указанных в таблице 3.

Примечание. В интервалах между указанными в таблицах 2 и 3 уровнями допускается линейная интерполяция показателей сходимости и воспроизводимости. Если при испытаниях проводилось экстракционное концентрирование, то с табличной концентрацией сравнивается условная концентрация, учитывающая величину коэффициента концентрирования, т. е. принимается

$$m_{усл.} = m/K.$$

4.7. Пределы возможных значений систематической составляющей погрешности измерений массовой доли железа, цинка, меди, свинца, кадмия, никеля или хрома в любой пробе при допускаемых методикой изменениях влияющих факторов не превышает $\pm 0,1m$

Таблица 2

Метрологические показатели сходимости определений

Элемент	Массовая доля элемента в продукте, m, млн$^{-1}$	Сходимость, r, млн$^{-1}$	Относительное стандартное отклонение сходимости, $100S_r/m$, %
1	2	3	4
Свинец	0,01 0,1 0,5 1,0	0,0050 0,025 0,081 0,13	18 9 6 5
Кадмий	0,01 0,1 0,5 1,0	0,0034 0,017 0,055 0,090	12 6 4 3
Хром	0,01 0,1 0,5 1,0	0,011 0,045 0,13 0,20	38 16 9 7
Никель	0,02 0,1 1,0 10,0	0,028 0,084 0,36 1,7	50 30 13 6

Продолжение табл.

1	2	3	4
Медь	0,5	0,22	16
	1,0	0,31	11
	10,0	0,76	3
	30,0	1,2	1
Цинк	1,0	0,34	12
	10,0	2,4	9
	50,0	9,6	7
	100,0	17,0	6
Железо	10,0	3,8	13
	50,0	9,3	7
	100,0	14,0	5
	200,0	20,0	4

Таблица 3

Метрологические показатели воспроизводимости результатов

Элемент	Массовая доля элемента в продукте, n, млн$^{-1}$	Воспроизводимость, R, млн$^{-1}$	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, $100S_r/m$, %
Свинец	0.01	0.014	50
	0.1	0.073	26
	0,5	0.24	17
	1.0	0.39	14
Кадмий	0.01	0.011	40
	0.1	0,056	20
	0.5	0.17	12
	1.0	0.27	9
Хром	0.01	0.018	65
	0.1	0.11	40
	0.5	0.39	28
	1.0	0.67	24
Никель	0.02	0.050	90
	0.1	0.14	50
	1.0	0.59	21
	10,0	2.5	9
Медь	0.5	0.40	29
	1.0	0.64	23
	10,0	3.0	11
	30,0	6.3	8
Цинк	1.0	0.73	26
	10,0	4.3	16
	50,0	15,0	11
	100,0	26,0	9
Железо	10,0	15,0	55
	50,0	38,0	27
	100,0	57,0	20
	200,0	84,0	15

gost.e-ecolog.ru