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 5

МОСКВА 2009

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 5

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, 2009.—66 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.

ББК 51.23

ISBN 5—7508—0771—1

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в пищевых продуктах и продовольственном сырье

Методические указания
МУК 4.1.1501—03

1. Разработаны Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России (В. Б. Скачков, Н. С. Ластенко) и НПП «Техноаналит» (Ю. А. Иванов, Л. А. Хустенко, Б. Ф. Назаров, А. В. Заичко, Е. Е. Иванова, Г. Н. Носова, Т. П. Толмачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по госсанэпиднормированию при Минздраве России.

3. Утверждены 29.06.2003 и введены в действие 30.06.2003 Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации.

4. Введены впервые.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации, Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в пищевых продуктах и продовольственном сырье

Методические указания МУК 4.1.1501—03

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа проб крупы, зерна, муки, кофе, какао, чая, конфет, концентратов, сублиматов, овощей, фруктов, мяса, рыбы и продуктов их переработки, молока и молочных продуктов для определения содержания ионов цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Химические помехи, влияющие на результаты определения элементов, устраняются в процессе пробоподготовки.

Методику применяют для измерения концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в диапазонах, указанных в табл. 2. Предельно допустимые концентрации для основных пищевых продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Предельно допустимые концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в пищевых продуктах

Пищевые продукты	Концентрация, мг/кг			
	Zn	Cd	Pb	Cu
1	2	3	4	5
Х/б и кондитерские изделия				
Зерновые	50,0	0,1	0,5	10,0
Зернобобовые	50,0	0,1	0,5	10,0
Крупы	50,0	0,1	0,5	10,0

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Мука, кондитерские изделия	50,0	0,1	0,5	10,0
Хлеб	25,0	0,05	0,3	5,0
Бараночные и сухарные изделия	30,0	0,1	0,5	10,0
Отруби пшеничные	130,0	0,1	1,0	20,0
Соль поваренная	10,0	0,1	2,0	3,0
Крахмал	30,0	0,1	0,5	10,0
Сахар-песок	3,0	0,05	1,0	1,0
Пектин	30,0	0,1	1,0	10,0
Желатин	100,0	0,03	2,0	15,0
Орехи (ядро)	50,0	0,1	0,5	20,0
Конфеты	30,0	0,1	1,0	15,0
Какао-порошок	70,0	0,5	1,0	50,0
Печенье	30,0	0,1	0,5	10,0
Семена подсолнечника, халва			1,0	
Растительные продукты				
Овощи свежие и свежемороженые	10,0	0,03	0,5	5,0
Фрукты, ягоды свежие и свежемороженые	10,0	0,03	0,4	5,0
Грибы свежие, консервированные и сухие	20,0	0,1	0,5	10,0
Чай		1,0	10,0	100,0
Консервы овощные в стеклянной, алюминиевой и цельнотянутой жестяной таре	10,0	0,03	0,5	5,0
Консервы овощные в сборной жестяной таре	10,0	0,05	1,0	5,0
Консервы фруктовые в стеклянной, алюминиевой и цельнотянутой жестяной таре	10,0	0,03	0,4	5,0
Консервы фруктовые в сборной жестяной таре	10,0	0,05	1,0	5,0
Овощи сушеные и консервированные	10,0	0,03	0,5	5,0
Фрукты и ягоды сушеные и консервированные	10,0	0,03	0,4	5,0
Специи и пряности		0,2	5,0	
Мясо и мясные продукты				
Мясо и птица свежие и мороженые	70,0	0,05	0,5	5,0
Колбасные вареные изделия из мяса птицы	70,0	0,05	0,5	5,0
Консервы из мяса и птицы в стеклянной, алюминиевой и цельнотянутой жестяной таре	70,0	0,05	0,5	5,0
Консервы из мяса и птицы в сборной жестяной таре	70,0	0,1	1,0	5,0
Внутренние органы мясные и продукты их переработки	100,0	0,3	0,6	20,0

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Почки и продукты их переработки	100,0	1,0	1,0	20,0
Яйца	50,0	0,01	0,3	3,0
Яичный порошок	200,0	0,1	3,0	15,0
Рыба, рыбные и другие продукты моря				
Рыба свежая охлажденная и мороженая пресноводная:				
• хищная	40,0	0,2	1,0	10,0
• не хищная	40,0	0,2	1,0	10,0
Рыба свежая охлажденная и мороженая морская	40,0	0,2	1,0	10,0
Рыба тунцовая	40,0	0,2	2,0	10,0
Рыба, консервированная в стеклянной, алюминиевой и цельнотянутой жестяной таре:				
• пресноводная	40,0	0,2	1,0	10,0
• морская	40,0	0,2	1,0	10,0
• тунцовая	40,0	0,2	2,0	10,0
Рыба, консервированная в сборной жестяной таре:				
• пресноводная	40,0	0,2	1,0	10,0
• морская	40,0	0,2	1,0	10,0
• тунцовая	40,0	0,2	2,0	10,0
Моллюски и ракообразные	200,0	2,0	10,0	30,0
Молочные изделия				
Молоко, кисломолочные изделия	5,0	0,03	0,1	1,0
Молоко сгущенное консервированное	15,0	0,1	0,3	3,0
Молоко сухое	5,0	0,03	0,1	1,0
Сыры, творог	50,0	0,2	0,3	4,0
Масло сливочное	5,0	0,03	0,1	0,5
Продукты детского питания				
Продукты на молочной основе	5,0	0,02	0,05	1,0
Продукты на овощной и фруктовой основе	10,0	0,02	0,3	5,0
Продукты на мясной и птичной основе	50,0	0,03	0,3	5,0
Общий предел (ПДК) для продуктов, не вошедших в этот список	50,0	0,05	1,0	25,0

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей приведенную в табл. 2, при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 2

Приписанная характеристика погрешности результатов определения концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в пробах крупы, зерна, муки, кофе, какао, чая, мяса, рыбы, овощей, фруктов и продуктов их переработки методом инверсионной вольтамперометрии при доверительной вероятности P = 0,95

Элемент	Диапазон концентраций, мг/кг	Характеристика погрешности, ± δ, %
Цинк	от 0,50 до 100,0 вкл.	39
Кадмий	от 0,0015 до 1,0 вкл.	
Свинец	от 0,01 до 6,0 вкл.	
Медь	от 0,05 до 30,0 вкл.	

2. Метод измерений

Метод измерений включает в себя предварительную подготовку проб путем «мокрой» минерализации и последующее измерение массовых концентраций в водном растворе подготовленной пробы методом инверсионной вольтамперометрии.

Сущность метода инверсионной вольтамперометрии состоит в предварительном электронакоплении определяемых элементов в течение заданного времени на рабочем (индикаторном) ртутно-пленочном электроде и последующей регистрации процесса растворения накопленных на электроде элементов. При этом каждый элемент растворяется в определенном диапазоне потенциалов, а возникающий ток имеет форму пика. Потенциал пика идентифицирует элемент, а максимальный ток пропорционален концентрации элемента.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) *Zn, Cd, Pb, Cu* на фоне муравьиной кислоты соответственно равны: (–0,9 ± 0,1) В; (–0,6 ± 0,1) В; (–0,4 ± 0,1) В; (–0,1 ± 0,1) В.

Массовые концентрации элементов в пробе определяют по методу добавок аттестованных смесей элементов.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический ТА в комплекте с IBM-совместимым компьютером В комплект анализатора входят: рабочий электрод – ртутно-пленочный; электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные; стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимость 20 $см^3$	ТУ 4215-000-36304081—95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—88Е
Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01—1,00 $см^3$	ТУ 64-1-3329—81
Пипетки стеклянные вместимостью 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$ 1 или 2 класса	ГОСТ 29169—91
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74Е, 20292—80

3.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Шкаф сушильный электрический 2И-151	
Электроплитка	ГОСТ 14919—83
Муфельная печь типа ПМ-8 или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600 °С, с погрешностью ± 25 °С	
Печь двухкамерная ПДП-18М (используют вместо электроплитки и муфельной печи)	ТУ 3443-001-36304081—97
Эксикатор	ГОСТ 25336—82
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400—75
Щипцы тигельные	
Фарфоровые тигли	ГОСТ 19908—90

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данных методических указаниях.

3.3. Материалы

Бумага индикаторная универсальная фирмы «Лахема» (Чехия) или аналогичная	
Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026—76

3.4. Реактивы

Стандартные образцы состава раствора ионов цинка	ГСО 6085—91
Стандартные образцы состава раствора ионов кадмия	ГСО 6070—91
Стандартные образцы состава раствора ионов свинца	ГСО 6078—91
Стандартные образцы состава раствора ионов меди	ГСО 6074—91
Кислота азотная, хч	ГОСТ 4461—77
Кислота азотная, осч	ГОСТ 11125—84
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Кислота серная, осч	ГОСТ 14262—78
Пероксид водорода, хч	ГОСТ 10929—77
Вода бидистиллированная или	ТУ 6-09-2502—77
Вода дистиллированная, дважды перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3 %-го раствора перманганата калия на 1 $дм^3$ дистиллированной воды)	ГОСТ 6709—72
Калия перманганат, хч	ГОСТ 20490—75
Калий хлористый, осч	ТУ 6-09-3678—74
Кислота муравьиная, хч	ГОСТ 5848—73
Гидрокарбонат натрия (сода пищевая)	ГОСТ 2156—76
Ртуть металлическая марки Р-00	ГОСТ 4658—73
Ртуть одновалентная азотно-кислая двухводная	ГОСТ 4521—78
Кислота соляная, осч	ГОСТ 14261—77
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

4.2. При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

4.3. Анализатор ТА устанавливают в вытяжном шкафу.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускается персонал, владеющий техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации вольтамперометрического анализатора ТА.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 10) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на анализаторе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку лабораторной посуды, приготовление растворов, отбор и предварительную обработку проб, подготовку анализатора и электродов.

7.1. Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды *($NaHCO_3$)*, затем многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Обрабатывают концентрированной серной кислотой (0,1—0,2 $см^3$ или 4—6 капель), нагревают на плитке при температуре 300—350 °С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре 500—600 °С в течение 20—30 мин. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой. Обработку стаканчиков серной кислотой проводят не реже одного раза в две недели.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

7.2. Приготовление растворов

Хлорид калия 1 М. В мерной колбе вместимостью 100,0 см^3 растворяют бидистиллированной водой 7,46 г *KCl.* Доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Перманганат калия 3 %. В мерной колбе вместимостью 100,0 см^3 растворяют бидистиллированной водой 3,00 г $KMnO_4$.

Основные растворы, содержащие 100,0 мг/дм^3 цинка, кадмия, свинца и меди. Готовят из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/см^3 (1000 мг/дм^3): в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вводят по 5,0 см^3 стандартного образца состава ионов цинка, кадмия, свинца и меди (каждого металла в отдельную колбу) и доводят объемы до меток бидистиллированной водой.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

Основные растворы устойчивы в течение шести месяцев.

Аттестованные смеси с содержанием определяемых элементов по 10,0; 1,0 мг/дм^3. Готовят разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 бидистиллированной водой согласно табл. 3.

Таблица 3

Приготовление аттестованных смесей

Исходный раствор для приготовления, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленной аттестованной смеси, мг/дм^3	Срок хранения, дней
100,0	5,00	50,0	10,00	30
10,0	5,00	50,0	1,00	14

Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3 % отн.

7.3. Приготовление электродов

Хлорсеребряный электрод. Применяют в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода.

Хлорсеребряный электрод представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой AgCl, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором KCl. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором хлорида калия, закрывают и выдерживают не менее 2 ч (при первом заполнении) в одномолярном растворе KCl для установления равновесного значения потенциала. Электрод перезаполняют новым раствором KCl не реже одного раза в неделю.

Хлорсеребряный (ХСЭ) и вспомогательный (ВЭ) электроды хранят в одномолярном растворе хлорида калия.

Рабочий ртутно-пленочный электрод (РПЭ). Представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм, длиной 5—7 мм. Для подготовки электрода к работе наносят на поверхность серебра пленку ртути «механическим» или «электрохимическим» способом. Перед этим рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на 1—2 с в концентрированную азотную кислоту. Хорошо промывают бидистиллированной водой и амальгамируют «механическим» или «электрохимическим» способом.

«Механический» способ амальгамирования электрода. Опускают часть серебряной проволоки (1—2 мм) в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра. Электрод промывают бидистиллированной водой.

«Электрохимический» способ амальгамирования электрода. Устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА хлорсеребряный и незаамальгамированный рабочий электроды, бюкс с насыщенным раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Задают значение тока электролиза 2,5 mA; длительность – 240 с. Проводят накопление пленки ртути на рабочий электрод.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода. Заамальгамированный ртутно-пленочный электрод хранят в бидистиллированной воде.

Перед работой (в последующие дни) электрод протирают фильтровальной бумагой.

7.4. Отбор и хранение проб

Метод отбора и хранения проб указан в нормативно-технической документации для данного вида продукции.

7.5. Предварительная подготовка проб

Одновременно проводят подготовку двух параллельных и одной резервной проб с соответствующей маркировкой.

Предварительно пробы необходимо гомогенизировать.

7.5.1. В фарфоровый тигель или кварцевый стаканчик, предварительно проверенный на чистоту по п. 8.2, помещают навеску анализируемой пробы в соответствии с данными, приведенными в табл. 4.

Таблица 4

Масса навески анализируемых продуктов

Анализируемый объект	Навеска, г
Мука, мучные и кондитерские изделия, крупа, зерно, конфеты, овощи, фрукты	1,0—2,0
Кофе, какао, чай, сублиматы, концентраты	0,5—1,0
Мясо, рыба, продукты их переработки	1,0—2,0

7.5.2. Добавляют в стаканчик с пробой 2,5—3,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и выпаривают на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП при температуре 150—250 °С до трети первоначального объема, не допуская разбрызгивания. Проба должна полностью раствориться. Если проба растворилась частично, стаканчик снять с печи, через 2—3 мин добавить 2,5—3,0 $см^3$ концентрированной HNO_3. Выпарить раствор при температуре 150—350 °С до прекращения выделения дымов. Следить, чтобы не было разбрызгивания раствора.

7.5.3. Стаканчики поместить в муфель или камеру озоления печи ПДП и выдержать пробу при температуре 450 °С 30 мин, после чего стаканчик вынуть.

7.5.4. Пробу слегка охладить (выдержать 5—6 мин при комнатной температуре). Сначала добавить 2—2,5 $см^3$ азотной кислоты, потом по каплям 0,5—1,0 $см^3$ 30 %-ного раствора перекиси водорода. Выпарить до прекращения выделения дымов при температуре 150—350 °С, не допуская разбрызгивания пробы.

7.5.5. Стаканчики поместить в муфель или камеру озоления печи ПДП и выдержать пробу при температуре 450 °С 30 мин., после чего стаканчик вынуть.

7.5.6. Если зола черного цвета или имеет угольные включения, повторить операции по пунктам 7.5.4, 7.5.5. Эти операции повторять до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета.

7.5.7. Стаканчик охладить до комнатной температуры. Золу растворить в 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты для перевода соединений элементов в растворимые в воде хлориды. Выпарить раствор до влажного осадка при температуре 150—180 °С.

7.5.8. Перед анализом осадок растворить в 10 $см^3$ бидистиллированной воды (минерализат), перемешивая раствор стеклянной палочкой. Добавляемую воду отмерить с точностью до 0,01 $см^3$.

7.5.9. Измерить pH полученного минерализата (можно индикаторной бумагой): значение pH должно быть не меньше 3. В противном случае повторить процедуру выпаривания и растворения осадка в 10 $см^3$ бидистиллированной воды. Для анализа берется аликвота подготовленной пробы.

Контроль чистоты реактивов. Проводят подготовку «холостой пробы» аналогично пробоподготовке анализируемого объекта, приливая соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности в пустой чистый стаканчик.

7.6. Подготовка анализатора

Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений и порядок работы приведены в паспорте на данный прибор.

7.6.1. Устанавливают диапазон измерения токов ± 20 мкА.

7.6.2. Набирают (если в каталоге нет) методику «Определение ТМ» для выполнения измерений с параметрами, приведенными ниже и в табл. 5.

Метод измерения: постоянно-токовый.

Ячейка: трехэлектродная.

Потенциалы пиков элементов: Zn: – 0,9 В, Cd: – 0,6 В, Pb: – 0,4 В, Cu: – 0,1 В.

Повторов в серии: 5.

Таблица 5

Параметры методики «Определение ТМ»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств	
			УФ-лампа	Вибрация
Подготовка	0	300	вкл.	вкл.
Очистка (ЭХО)	0,05; – 1,2	10	вкл.	вкл.
Растворение	0,05	20	выкл.	вкл.
Накопление	– 1,4	30	вкл.	вкл.
Успокоение	– 1,2	5	выкл.	выкл.

Скорость развертки: 80 мВ/с.
Время интегрирования: 20 мс.
Потенциал начала развертки: – 1,2 В.
Потенциал конца развертки: – 0,1 В.
Метод расчета пиков: по высоте.

8. Выполнение измерений

Выполнение измерений проводят в три этапа: отмывка электрохимической ячейки; проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту; измерение концентраций определяемых элементов в растворе предварительно подготовленной пробы. При необходимости проводят проверку работоспособности электродов методом «введено-найдено».

8.1. Отмывка электрохимической ячейки

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

8.1.1. Подготовленные по п. 7.3 ртутно-пленочные и хлорсеребряные электроды, стаканчики с 10—12 $см^3$ бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

8.1.2. Проводят отмывку электрохимической ячейки в течение пяти минут при потенциале растворения – 0,05 В.

8.1.3. После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

8.2. Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

8.2.1. Загружают методику «Определение ТМ» по п. 7.6.2. Устанавливают время накопления 60 с.

8.2.2. В стаканчики вносят 10—12 $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и начинают регистрацию вольтамперограмм фона.

8.2.3. Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствуют пики тяжелых металлов.

8.2.4. При наличии на вольтамперограммах пиков определяемых элементов содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, повторяют регистрацию фона. Если пики металлов присутствуют на уровне 5—10 нА, их измеряют и учитывают (включить «Учет фона») при расчете концентраций.

8.2.5. Дальнейшие измерения проводят в проверенных на чистоту стаканчиках.

8.3. Проверка работы ртутно-пленочных электродов методом «введено-найдено»

Проверку РПЭ проводят:

а) после нанесения ртутной пленки на поверхность РПЭ;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пробы пика цинка.

8.3.1. В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по п. 8.2 добавляют по 0,04 $см^3$ аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 $мг/дм^3$.

8.3.2. Изменяют время подготовки на 30 с.

Примечание. Облучение раствора в течение 300 с для дезактивации растворенного кислорода проводят только один раз. При последующих регистрациях в этом же растворе, если после облучения раствора прошло не более пяти минут и в облучаемый раствор не вносятся компоненты, мешающие определению, уменьшают время подготовки до 30 с.

8.3.3. Устанавливают параметры пробы:

Объем аликвоты [мл]: 1,0

Объем минерализата [мл]: 1,0

Масса навески по каналам [г]: 1,0.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы.

8.3.4. После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

8.3.5. Обрабатывают полученные вольтамперограммы.

8.3.6. Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси:

Элементы	С [мг/л]	V [мл]
Zn	1	0,04
Cd	1	0,04
Pb	1	0,04
Cu	1	0,04

Вносят в каждую ячейку по 0,04 куб. см аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 $мг/дм^3$ и запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

8.3.7. Получают 2—3 воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их.

8.3.8. Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах фона пиков тяжелых металлов включают «Учет фона». Если полученные значения концентрации каждого элемента входят в интервал 0,030—0,050 мг/дм^3, то РПЭ готов для работы. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 % (например, 0,022 мг/дм^3 – полученная, 0,040 мг/дм^3 – введенная), проверку РПЭ повторяют с новым фоновым раствором.

8.4. Анализ подготовленной пробы

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

При анализе пищевых продуктов часто содержание Zn или Zn и Cu намного больше содержания Cd и Pb. Поэтому общий принцип анализа таков: сначала оценивают элементы с меньшим содержанием, а затем – с большим, изменив время накопления, а в некоторых случаях и потенциал накопления.

Одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu проводят при соразмерных концентрациях элементов.

8.4.1. В каждый стаканчик с проверенным на чистоту фоновым раствором (п. 8.2) вносят аликвоту пробы объемом 0,2—1,0 см^3, подготовленной по п. 7.5. Объем аликвоты зависит от концентрации определяемых элементов, первую аликвоту делают минимальную.

8.4.2. Устанавливают время подготовки 30 с, значения параметров пробы: объем аликвоты – объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (0,2—1,0 см^3); объем минерализата – 10 см^3 и масса навески – масса пробы, взятая для сжигания (0,5—2 г).

8.4.3. Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы. Если пики элементов зашкаливают, уменьшают время накопления. Если пики элементов не проявляются, увеличивают время накопления до 120 с или вносят дополнительную аликвоту пробы. Регистрируют и обрабатывают 2—3 воспроизводимые вольтамперограммы.

8.4.4. Выводят на экран таблицу с рекомендуемыми добавками аттестованных смесей. Вносят рекомендуемые добавки аттестованных смесей Zn, Cd, Pb и Cu в каждую ячейку.

8.4.5. Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высоты пиков увеличились менее чем на 50 %), делают еще одну добавку, чтобы пики выросли на 50—150 %, при этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентра-

цию) добавки на большую с учетом уже сделанной и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

8.4.6. Обрабатывают полученные вольтамперограммы. Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовали пики тяжелых металлов, при расчете концентраций включают «Учет фона». В результате будет получено по три значения концентраций определяемых элементов в исходной пробе.

Раздельное определение Cd, Pb, Cu и Zn проводят, если высота пика Zn в пробе превышает высоты остальных элементов в 8—10 раз и составляет 1,5—2 мкА или пик Zn зашкаливает.

8.4.7. В первую очередь определяют массовые концентрации Cd, Pb, Cu. Для этого изменяют потенциал накопления на –1,2 В; потенциал успокоения и начала развертки на (-0,9) В.

8.4.8. Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавками аттестованных смесей Cd, Pb, Cu аналогично п.п. 8.4.3—8.4.6, при этом получают значения концентраций кадмия, свинца и меди в исходной пробе.

8.4.9. Для определения Zn в той же пробе устанавливают потенциал накопления: -1,5 В; потенциал успокоения и начала развертки: -1,3 В; время накопления: 2—10 с.

8.4.10. Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавкой аттестованной смеси цинка по п.п. 8.4.3—8.4.6, при этом получают значения концентрации Zn в исходной пробе.

Раздельное определение Cd и Pb, Cu, Zn проводят, если высоты пиков Zn и Cu превышают высоты Cd и Pb в 8—10 раз и составляют 1,5—2 мкА или пики Zn и Cu зашкаливают.

8.4.11. Сначала определяют содержание Cd и Pb. Изменяют потенциал накопления на -1,2 В; потенциал успокоения и начала развертки на -0,9 В. Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавками аттестованных смесей Cd и Pb по п.п. 8.4.3—8.4.6, получая значения концентраций Cd и Pb в анализируемой пробе (обрабатывают только пики Cd и Pb).

8.4.12. Затем уменьшают время накопления до 2—10 с и проводят регистрацию пика Cu в пробе и в пробе с добавкой аттестованной смеси меди, получая в результате значения концентрации Cu.

8.4.13. В последнюю очередь определяют концентрацию Zn в той же пробе аналогично п.п. 8.4.9, 8.4.10.

После проведения анализа стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой по п. 8.1.

9. Обработка результатов измерений

9.1. Массовая концентрация каждого элемента в анализируемой пробе вычисляется автоматически по формуле:

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_э}{(I_2 - I_1) \cdot m} \cdot \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \text{ где}$$

X_i – содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

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

$Vд$ – объем добавки аттестованной смеси элемента, см^3;

I_1 – величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА;

$V_{мин}$ – объем минерализата, полученного растворением золы в известном объеме растворителя, см^3;

$V_{ал}$ – объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см^3;

I_2 – величина пика элемента в пробе с добавкой аттестованной смеси, мкА;

m – навеска пробы, взятой для анализа, г.

9.2. При включенном параметре «Учет фона», при расчете концентраций из высот пиков элементов в пробе и в пробе с добавкой вычитаются величины высот пиков элементов в фоне.

9.3. В результате анализа получают три значения концентрации определяемого элемента. Условно будем считать два из них параллельными, а один – резервным.

Рассчитывают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений концентрации X' и X":

$$X = \frac{X' + X''}{2}$$

Определяют допускаемое расхождение между параллельными определениями d, используя d, %, из табл. 6:

$$d = 0{,}01 \cdot (d, \%) \cdot X, \text{ мг/кг.}$$

Если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемого: $|X' - X''| \leq d$, то среднее арифметическое значение X принимают за результат анализа.

В противном случае расчет повторяют, используя резервный результат анализа и один (более близкий к нему по значению) параллельный результат. Если расхождение между определениями превышает допускаемое, повторяют анализ пробы.

9.4. Характеристика относительной погрешности измерения представлена в табл. 2.

10. Оформление результатов измерения

Средние значения результатов измерения концентрации элементов в двух параллельных пробах заносят в протокол по форме:

Протокол №
количественного химического анализа

1. Дата проведения анализа _____
2. Проба _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес лаборатории _____

_____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/кг	Погрешность измерения, мг/кг

11. Контроль погрешности методики выполнения измерений

11.1. Контроль сходимости результатов параллельных определений при анализе одной пробы проводят по двум параллельным результатам анализа, полученным в одинаковых условиях. Его проводят по п. 9.3 настоящих методических указаний.

Оперативный контроль сходимости является предупредительным и проводится при каждом анализе.

11.2. Оперативный контроль воспроизводимости. Проводят по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученным в разных условиях, X'_a и X''_a. Для этого рассчитывают среднее арифметическое значение концентрации, X_a:

$$X_a = \frac{X'_a + X''_a}{2}$$

Вычисляют допускаемое расхождение между параллельными определениями D, используя значения D, %, из табл. 6:

$$D = 0{,}01 \cdot (D, \%) \cdot X_a, \text{ мг/кг.}$$

Расхождение между результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных условиях, не должно превышать допускаемого:

$$|X_a^{'} - X_a^{''}| \leq = D$$

В противном случае один результат или оба неверны, анализ повторяют. Контроль воспроизводимости также проводится при смене партии реактивов, посуды, после ремонта прибора, но не реже одного раза в месяц.

Таблица 6

Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей погрешности (сходимости и воспроизводимости) при доверительной вероятности P = 0,95

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D, % (для двух результатов измерений, $m = 2$)	Норматив оперативного контроля сходимости d, % (для двух результатов параллельных измерений, $n = 2$)
Цинк	от 0,50 до 100,0 вкл.	47	36
Кадмий	от 0,0015 до 1,0 вкл.		
Свинец	от 0,01 до 6,0 вкл.		
Медь	от 0,05 до 30,0 вкл.		

11.3. *Контроль точности результатов анализа.* Проводят по одному из двух вариантов.

11.3.1. В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы стандартных образцов (ГСО), по составу адекватные пробам анализируемых объектов. Если предварительно установлено, что в анализируемой пробе отсутствует определяемый компонент, то образцами для контроля точности может служить реальная проба с добавками ГСО определяемого компонента в диапазоне определяемых концентраций. Добавку делают на самой ранней стадии (до пробоподготовки).

В этом случае расхождение между результатом анализа (X) стандартного образца или образца для контроля и аттестованным значением содержания элемента в нем (C_{am}) не должно превышать значения норматива оперативного контроля погрешности (точности):

$$|X - C_{am}| \leq = K$$

Значения норматива оперативного контроля точности (внутрилабораторного или внешнего) рассчитывают, используя значения K, %, из табл. 7:

$$K = 0{,}01 \cdot (\text{К}, \%) \cdot X, \text{ мг/кг.}$$

11.3.2. По второму варианту образцами для контроля точности являются пробы реальных анализируемых объектов, а также пробы этих объектов с добавкой ГСО определяемого элемента. К добавке предъявляется ряд требований:

• добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии, чтобы пробу с добавкой ГСО провести через все стадии пробоподготовки и анализа;

• вводимая добавка должна содержать примерно такое же количество (концентрацию) определяемого элемента, что и анализируемая проба;

• проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемых концентраций элемента.

Контроль проводят в этом случае по результатам анализов пробы (X_n) и пробы с добавкой ($X_{nд}$) определяемого элемента концентрации $C_д$ в исходную пробу. Разница между найденной ($X_д = X_{nд} - X_n$) и вводимой ($C_д$) концентрацией добавки по абсолютной величине при $P = 0{,}90$ не должна превышать значения норматива оперативного контроля K_1:

$$|X_{nд} - X_n - C_д| <= K_1$$

Норматив оперативного контроля во всем диапазоне определяемых содержаний рассчитывают по формулам при проведении:

• внутрилабораторного контроля ($P = 0{,}90$):

$$K_1 = 0{,}84\sqrt{(\Delta x_{nд})^2 + (\Delta x_n)^2};$$

• внешнего контроля ($P = 0{,}95$):

$$K_1 = \sqrt{(\Delta x_{nд})^2 + (\Delta x_n)^2}, \text{ где}$$

$\Delta x_{nд}$ (Δx_n) (мг/кг) – характеристика абсолютной погрешности, соответствующая пробе с добавкой (исходной пробе), рассчитывается по формулам:

$$\Delta x_{nд} = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{nд};$$
$$\Delta x_n = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_n;$$

$X_{nд}$ – содержание определяемого элемента в пробе с добавкой, мг/кг;

X_n – содержание определяемого элемента в пробе, мг/кг;

δ – характеристика относительной погрешности (по табл. 2).

Таблица 7

Значения нормативов оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля с использованием образцов для контроля

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности K, % ($P = 0,95$)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности K, % ($P = 0,90$)
Цинк	от 0,50 до 100,0 вкл.	39	33
Кадмий	от 0,0015 до 1,0 вкл.		
Свинец	от 0,01 до 6,0 вкл.		
Медь	от 0,05 до 30,0 вкл.		

Методические указания разработаны ООО «НПП Техноаналит», Томский политехнический университет.

Содержание

Радиационный контроль. Стронций-90 и цезий-137. Пищевые продукты. Отбор проб, анализ и гигиеническая оценка: МУК 2.6.1.1194—03 3

Определение остаточных количеств ивермектина в печени, почках, мясе, жире сельскохозяйственных животных и молоке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1821—03 31

Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в пищевых продуктах и продовольственном сырье: МУК 4.1.1501—03 45

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

Часть 5

Технический редактор Г. И. Климова

Подписано в печать 12.03.09

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,25

Тираж 200 экз. Заказ 19

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

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

gost.e-ecolog.ru