ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52690— 2006

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Вольтамперометрический метод определения массовой концентрации витамина С

Издание официальное

БЗ 2—2007/407

Москва
Стандартинформ
2007

1—2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Аккредитованной научно-исследовательской лабораторией микропримесей и метрологической службой Томского политехнического университета, Внедренческой научно-производственной фирмой «ЮМХ» при участии ФГУП ВНИИССагропродукт (г. Краснодар) и научно-производственного предприятия ООО «Экоников-Эксперт»

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2006 г. № 461-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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

© Стандартинформ, 2007

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 2
5 Показатели точности метода и результатов измерений 3
6 Требования к условиям выполнения измерений 4
7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы 4
8 Подготовка к выполнению измерений 5
9 Подготовка проб 6
10 Выполнение измерений 7
11 Обработка результатов измерений 9
12 Оформление результатов измерений 10
13 Проверка приемлемости результатов измерений для двух лабораторий 10
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 10
15 Требования безопасности 10
Приложение А (рекомендуемое) Вольтамперограммы витамина С 11
Библиография 12

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Вольтамперометрический метод определения массовой концентрации витамина С

Foods. Voltammetric method of vitamin C mass concentration determination

Дата введения — 2008—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает вольтамперометрический метод определения массовой концентрации витамина С (аскорбиновой кислоты) в пищевых продуктах: свежих фруктах и овощах, компотах, соковой продукции (соках, нектарах, морсах и сокосодержащих напитках), овощных, фруктовых, фруктово-молочных пюре, в том числе в продуктах детского питания, крупяных и молочных смесях в диапазоне измеряемых массовых концентраций от 2,0 до 3000 мг/кг или мг/дм^3.

Настоящий стандарт не распространяется на витаминные препараты.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

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

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

ГОСТ 2156—76 Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 17435—72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

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

Издание официальное

2—2017

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 24556—89 Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина С

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

ГОСТ 28165—89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования

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

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

ГОСТ 30627.2—98 Продукты молочные для детского питания. Методы измерений массовой доли витамина С (аскорбиновой кислоты)

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 ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. 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:

ВА — вольтамперометрический (метод), вольтамперная (кривая);

ГСО — государственный стандартный образец;

КХА — количественный химический анализ;

АС — аттестованная смесь;

ХСЭ — хлорсеребряный электрод;

СУЭ — стеклоуглеродный индикаторный электрод.

4 Сущность метода

ВА метод анализа проб пищевых продуктов с целью определения массовой концентрации витамина С (аскорбиновой кислоты) состоит в проведении вольтамперометрических измерений раствора пробы после ее предварительной подготовки. Общая схема анализа представлена на рисунке 1.

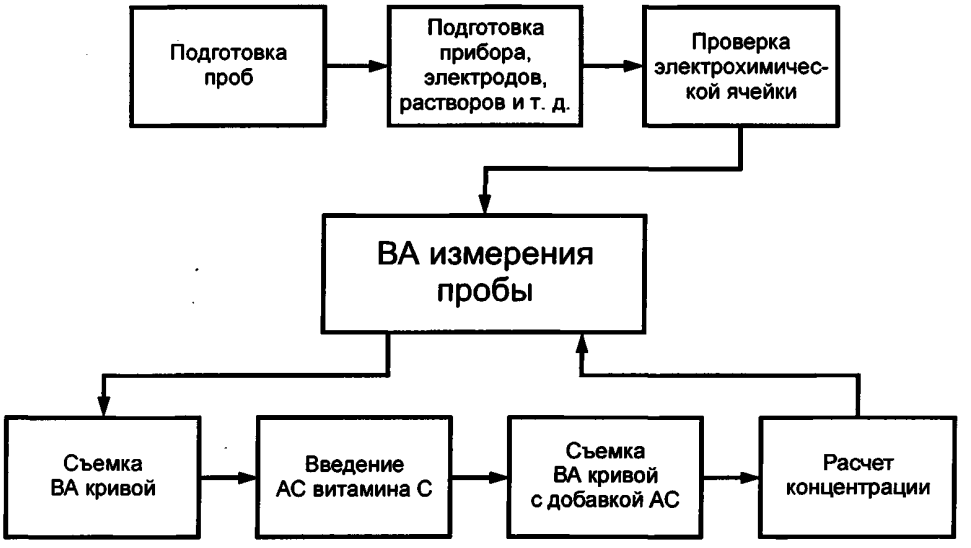

Рисунок 1 — Основные этапы анализа проб ВА методом

Предварительная подготовка анализируемых проб к измерениям состоит в переводе проб пищевых продуктов, в том числе продуктов детского питания: соков, компотов, фруктов, овощей, ягод и продуктов их переработки, в раствор путем растворения навесок соответствующих проб в воде, растворе соляной кислоты или растворе хлористого калия с дальнейшим удалением белка (для молочных продуктов) и отделением осадка согласно таблице 1.

Таблица 1 — Рекомендуемые навески, основные реактивы для подготовки проб на содержание витамина С

Наименование продукта	Рекомендуемая навеска (объем) для анализа, г (или $см^3$)	Электролит для растворения пробы	Реактив для удаления белка	Отделение осадка
Соки, нектары, морсы, сокосодержащие напитки, компоты	0,1 — 2,0	0,1 моль/$дм^3$ KCl	—	Фильтрование через двойной бумажный фильтр
Свежие фрукты, овощи	5,0 — 10,0	0,05 моль/$дм^3$ HCl	—	
Овощные, фруктовые, фруктово–молочные пюре*	5,0 — 10,0	0,1 моль/$дм^3$ HCl	KCl (кристаллы)	
Молочные сухие смеси*	0,2 — 2,0	0,05 моль/$дм^3$ HCl	KCl (кристаллы)	
Молочные жидкие смеси*	5,0 — 50,0	0,1 моль/$дм^3$ HCl	KCl (кристаллы)	
Крупяные сухие** смеси*	0,1 — 1,0	0,1 моль/$дм^3$ HCl	—	

* Витаминизированные для детского питания.
** Пробу предварительно растирают в фарфоровой ступке.

Метод ВА измерения основан на способности витамина С окисляться на индикаторном СУЭ при определенном потенциале, характерном для данного органического вещества. Регистрируемый на вольтамперограмме аналитический сигнал витамина С пропорционален его концентрации в анализируемой пробе.

Процесс электрохимического окисления витамина С проводят в растворе хлористого калия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$, подкисленном соляной кислотой до pH 3 — 4, на индикаторном стеклоуглеродном электроде при потенциале, находящемся в диапазоне от 0,45 до 0,60 В относительно насыщенного ХСЭ. Регистрацию аналитического сигнала витамина С проводят при линейно-меняющемся потенциале в дифференциальном режиме записи вольтамперограммы.

Массовую концентрацию витамина С в пробе определяют методом добавок АС витамина С.

5 Показатели точности метода и результатов измерений

5.1 При соблюдении всех регламентируемых настоящим стандартом условий показатели точности метода и результатов измерений массовой концентрации витамина С в пробах в указанном диапазоне измеряемых концентраций при доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 2.

Таблица 2 — Диапазон измерения массовой концентрации витамина С и значения показателей точности метода и результатов измерений

Определяемый компонент	Диапазон измерения массовых концентраций витамина С, мг/кг или мг/$дм^3$	Показатели точности		
		Границы относительной погрешности $\pm\delta$, %	Предел повторяемости (сходимости) r, мг/кг или мг/$дм^3$	Предел воспроизводимости R, мг/кг или мг/$дм^3$
Витамин С (аскорбиновая кислота)	От 2,0 до 3000 включ.	18	0,20 X	0,24 $\overline{X}$

Примечание — X — среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений; $\overline{X}$ — среднеарифметическое значение двух результатов измерений, полученных в разных лабораториях.

5.2 Результаты измерений массовой концентрации витамина С в контрольных пробах продуктов X, мг/кг или мг/дм^3, полученные в соответствии с настоящим стандартом, могут отклоняться от результатов измерений не более:

0,03 X по ГОСТ 24556;

0,05 X по ГОСТ 30627.2.

6 Требования к условиям выполнения измерений

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

температура окружающего воздуха .....(25 ± 10)°С

атмосферное давление.....(97 ± 10) кПа

относительная влажность .....(65 ± 15) %

частота переменного тока.....(50 ± 5) Гц

напряжение в сети.....(220 ± 10) В

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

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Компьютеризированный вольтамперометрический анализатор СТА [1], вольтамперометрический анализатор Экотест-ВА или полярограф в комплекте с двухкоординатным самописцем.

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

7.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 — 25 см^3;
- индикаторный электрод — стеклоуглеродный с рабочей поверхностью 25 — 30 мм^2;
- вспомогательный электрод и электрод сравнения — хлорсеребряные в насыщенном растворе хлорида калия с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- стеклянная или тефлоновая трубка с оттянутым концом для подвода инертного газа.

Допускается использование других электрохимических ячеек и других индикаторных электродов из стеклоуглерода, позволяющих воспроизводить метрологические характеристики, указанные в настоящем стандарте.

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 13861 с манометром (250 ± 1) атм по ГОСТ 2405.

7.1.4 Весы лабораторные среднего класса точности по ГОСТ 24104.

7.1.5 Дозаторы любого типа с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл.

7.1.6 Шланги резиновые или силиконовые для подвода газа к ячейке (при использовании инертного газа).

7.1.7 Аппарат для бидистилляции воды по ГОСТ 28165 или [2].

7.1.8 Линейка чертежная по ГОСТ 17435.

7.2 Посуда

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

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

7.2.3 Стаканчики из кварцевого стекла объемом 20,0 — 25,0 см^3 или тигли, чаши по ГОСТ 19908.

7.2.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.5 Воронки лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336.

7.2.6 Ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 29225.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или бидистиллированная [3].

7.3.2 Калий хлористый по [4].

7.3.3 Кислота аскорбиновая по [5].

7.3.4 Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 3118, х.ч. или по ГОСТ 14261, ос. ч.

7.3.5 Азот газообразный по ГОСТ 9293 с массовой долей кислорода не более 0,03 %.

7.3.6 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

7.3.7 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.8 Фильтры беззольные любой марки по ГОСТ 12026.

7.3.9 Бумага индикаторная универсальная по [6].

7.3.10 Бумага масштабно-координатная.

Допускается использование другого оборудования с техническими характеристиками и средств измерений с метрологическими характеристиками, а также реактивов по качеству не ниже вышеуказанных.

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб продуктов для определения массовой концентрации витамина С проводят согласно национальному стандарту или другому документу, утвержденному в установленном порядке, регламентирующему отбор проб конкретного продукта.

Пробы продуктов хранят под темным колпаком и анализируют сразу после пробоподготовки в течение дня, так как витамин С со временем в растворе разлагается.

8.2 Подготовка приборов и электродов к работе

Подготовку и проверку работы средств измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

Устанавливают режим работы приборов в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 — Параметры измерений аналитических сигналов витамина С вольтамперометрическим методом

Параметр измерения	Значение
Трехэлектродная система измерений	Обеспечивается средством измерения
Накопительный режим развертки	Обеспечивается средством измерения
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	–0,30
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	+0,10
Конечное напряжение развертки, В	+1,10
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	15
Чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы, А/мм	$5 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-10}$
Время электронакопления, с	30

8.3 Подготовка и проверка лабораторной посуды

Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки протирают фильтром с двууглекислым натрием, многократно промывают дистиллированной водой.

Проверку стаканчиков для анализа на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм раствора фонового электролита по 10.1 после многократного ополаскивания их дистиллированной водой и затем раствором фонового электролита.

Оптимальными по чистоте являются реактивы и посуда, когда регистрируются аналитические сигналы витамина С (аскорбиновая кислота) в растворе фонового электролита по высоте равные или близкие к нулю.

8.4 Приготовление и проверка работы индикаторного электрода и электрода сравнения

8.4.1 Подготовка индикаторного СУЭ

Индикаторный электрод представляет собой стеклоуглеродный стержень диаметром 2 мм и длиной 10 — 15 мм, запрессованный во фторопластовый держатель.

Перед проведением измерений рабочую часть электрода выдерживают 2 — 5 с в этиловом спирте, шлифуют на бумажном фильтре и ополаскивают дистиллированной водой.

8.4.2 Подготовка к работе электродов сравнения и вспомогательного

В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода используют насыщенные ХСЭ.

Электроды заполняют раствором хлорида калия молярной концентрации 1,0 моль/дм^3. При первом заполнении электроды выдерживают не менее 12 ч.

8.4.3 Проверку работы индикаторного СУЭ и насыщенного ХСЭ проводят в соответствии с 10.1.

8.5 Приготовление растворов

8.5.1 Основной раствор (ОР), содержащий 1000 мг/дм³ витамина С (аскорбиновой кислоты)

а) Приготовление из ампул, выпускаемых медицинской промышленностью по [5] (5%-ный раствор аскорбиновой кислоты)

В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ вводят 0,5 см³ 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты из ампулы и доводят объем до метки бидистиллированной водой;

б) Приготовление из сухого порошка витамина С (аскорбиновой кислоты)

На аналитических весах берут навеску (0,025 ± 0,001) г порошка витамина С (аскорбиновой кислоты), переносят в мерную колбу вместимостью 25,0 см³, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Основные растворы, приготовленные из ампул и сухого порошка витамина С (аскорбиновой кислоты), идентичны.

Основной раствор готовят не ранее, чем за 2 ч до проведения анализа. Аскорбиновая кислота неустойчива и с течением времени разлагается. Поэтому основной раствор готовят в небольших объемах для работы с ним в течение одного рабочего дня.

8.5.2 Аттестованные смеси определяемого вещества готовят по [7].

АС-1, АС-2 и АС-3 с содержанием по 500,0; 300,0 и 100,0 мг/дм³ витамина С готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных пробирках или цилиндрах вместимостью 10,0 см³ бидистиллированной водой согласно таблице 4.

Таблица 4 — Приготовление АС витамина С

Массовая концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм³	Отбираемый объем, см³	Объем мерной посуды, см³	Массовая концентрация приготовленной АС, мг/дм³	Код полученной АС
1000,0	5,0	10,0	500,0	АС-1
1000,0	3,0	10,0	300,0	АС-2
1000,0	1,0	10,0	100,00	АС-3

АС-1, АС-2 и АС-3 используют в течение рабочего дня.

8.5.3 Фоновый электролит — раствор хлорида калия молярной концентрации *c*(KCl) = = 0,1 моль/дм³, подкисленный соляной кислотой

Навеску (0,75 ± 0,01) г хлористого калия переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см³, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, приливают 2,0 см³ соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм³ и доводят бидистиллированной водой до метки. Кислотность полученного раствора (pH 3 — 4) проверяют с помощью индикаторной бумаги.

8.5.4 Раствор соляной кислоты молярной концентрации *c*(HCl) ≈ 0,1 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100,0 см³, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 1,0 см³ концентрированной соляной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.5.5 Раствор соляной кислоты молярной концентрации *c*(HCl) ≈ 0,05 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100,0 см³, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 0,5 см³ концентрированной соляной кислоты, растворяют и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9 Подготовка проб

В таблице 1 приведены рекомендуемые навески (объемы) для каждой из параллельных проб пищевых продуктов для определения в них массовых концентраций витамина С — ВА методом.

Предварительно пробу тщательно гомогенизируют. Навеску пробы берут с точностью до 0,001 г.

При проведении аналитических измерений одновременно используют две параллельные пробы.

9.1 Подготовка проб компотов, соковой продукции (соков, нектаров, морсов и сокосодержащих напитков)

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят навеску анализируемой пробы в соответствии со значениями, приведенными в таблице 1. Доводят объем до метки раствором фонового электролита, выдерживают 20 — 30 мин и отфильтровывают полученный раствор через двойной бумажный фильтр. Фильтрат является подготовленной пробой, из которого берется аликвота (см. таблицу 5) для ВА измерения.

9.2 Подготовка проб свежих фруктов и овощей

В фарфоровую ступку помещают навеску пробы массой 5 — 10 г, взятую с точностью до 0,001 г, измельчают фарфоровым пестиком, после чего количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, смывая со стенок ступки и пестика остатки измельченной пробы раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3, доводят объем колбы до метки раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3, выдерживают 20 — 30 мин и отфильтровывают полученный раствор через двойной бумажный фильтр. Фильтрат является подготовленной пробой, из которого берется аликвота (см. таблицу 5) для ВА измерения.

9.3 Подготовка проб овощных, фруктовых и фруктово-молочных пюре

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят навеску анализируемой пробы массой 5 — 10 г, взятую с точностью до 0,001 г, добавляют 30 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 и 1 — 2 г кристаллов хлорида калия, перемешивают, доводят объем до метки бидистиллированной водой, выдерживают 20 — 30 мин и отфильтровывают полученный раствор через двойной бумажный фильтр. Фильтрат является подготовленной пробой, из которого берется аликвота (см. таблицу 5) для ВА измерения.

9.4 Подготовка проб сухих молочных смесей

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят навеску анализируемой пробы массой 0,2 — 2,0 г, взятую с точностью до 0,001 г, добавляют 30 — 50 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3, перемешивают до полного растворения смеси. Затем добавляют в колбу 1 — 2 г кристаллов хлорида калия и доводят объем колбы до метки раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3. Содержимое колбы тщательно перемешивают и оставляют на 20 — 30 мин, затем отфильтровывают полученный раствор через бумажный фильтр. Фильтрат является подготовленной пробой, из которого берется аликвота (см. таблицу 5) для ВА измерения.

9.5 Подготовка проб жидких молочных смесей

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят навеску пробы массой 5 — 50 г жидкой молочной смеси, взятой с точностью до 0,001 г, добавляют 1 — 2 г кристаллов хлористого калия и доводят объем колбы до метки раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3. Содержимое колбы тщательно перемешивают и оставляют на 20 — 30 мин, затем отфильтровывают полученный раствор через бумажный фильтр. Фильтрат является подготовленной пробой, из которого берется аликвота (см.таблицу 5) для ВА измерения.

9.6 Подготовка проб сухих крупяных смесей для детского питания

В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 вносят навеску сухой крупяной смеси массой 0,1 — 1,0 г, взятой с точностью до 0,001 г, предварительно измельченной в фарфоровой ступке, добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3, выдерживают 20 — 30 мин, периодически перемешивая. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешивают и отфильтровывают полученный раствор через двойной бумажный фильтр. Фильтрат является подготовленной пробой, из которого берется аликвота (см.таблицу 5) для ВА измерения.

9.7 При анализе проб пищевых продуктов «холостую» пробу делать не обязательно, так как присутствие витамина С ни в реактивах, ни в воде не обнаружено.

10 Выполнение измерений

При определении массовых концентраций витамина С в пробах пищевых продуктов ВА методом проводят следующие операции:

10.1 Проверка электрохимической ячейки

Проверку стаканчиков, фонового электролита и электродов на чистоту проводят путем регистрации вольтамперограмм в данной электрохимической ячейке с фоновым электролитом после многократного ополаскивания стаканчиков бидистиллированной водой и фоновым электролитом.

Программу для работы вольтамперометрических анализаторов или режим работы полярографов задают согласно таблице 3. Стаканчики в электрохимических ячейках заполняют фоновым электролитом (10,0 см^3 раствора хлорида калия молярной концентрации 0,1 моль/дм^3, подкисленного соляной кислотой

концентрации 0,1 моль/дм³ до pH 3 — 4). Регистрируют вольтамперограммы раствора фонового электролита, проводя электролиз в течение 30 с.

Оптимальными считаются такие качества реактивов и чистота посуды, когда получаются аналитические сигналы вещества в фоновом электролите, равные или близкие к нулю.

10.2 Проверка работы индикаторного СУЭ по контрольным пробам витамина С

В стаканчик с раствором фонового электролита объемом 10,0 см³ ($V_к$) вносят точно отмеренный дозатором или пипеткой объем ($V_{АС}$) АС витамина С ($C_{АС}$). Получают контрольную пробу, содержащую аттестованную концентрацию витамина С. Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм $I_{1к}$ контрольной пробы, при условиях, рекомендованных в таблице 3.

В этот же раствор повторно делают такую же добавку АС витамина С, регистрируют вольтамперограммы контрольной пробы с добавкой АС витамина С при тех же условиях измерений ($I_{2к}$) и оценивают содержание витамина С в контрольной пробе $X_к$.

Расчет массовой концентрации витамина С в контрольной пробе $X_к$, мг/дм³, при использовании анализаторов проводится автоматически, а при использовании полярографов по формуле

$$X_к = \frac{I_{1к}\, C_{АС}\, V_{АС}}{(I_{2к} - I_{1к})V_к}, \qquad (1)$$

где $I_{1к}$ — максимальный анодный ток витамина С на вольтамперограмме для контрольной пробы, единицы тока, мм;

$C_{АС}$ — массовая концентрация АС витамина С, из которой при измерении делают добавку к пробе, мг/дм³;

$V_{АС}$ — объем добавки АС витамина С, см³;

$I_{2к}$ — максимальный анодный ток витамина С на вольтамперограмме для контрольной пробы с добавкой АС витамина С, единицы тока, мм;

$V_к$ — объем подготовленной контрольной пробы, см³.

Если полученное значение концентрации витамина С отличается от контрольного значения менее чем на 10 %, то условия работы соответствуют нормальным и следует приступить к измерению подготовленной анализируемой пробы.

Если полученное значение концентрации витамина С ($X_к$) отличается от контрольного более чем на 10 %, то эксперимент повторяют с другим стаканчиком, с чистым фоновым электролитом. Если и в этом случае расхождение результатов будет значимым, то индикаторный электрод готовят заново.

10.3 ВА измерения при определении массовой концентрации витамина С в пробе

В кварцевый стаканчик, содержащий 8 — 10 см³ фонового электролита по 8.5.3, вносят аликвоту (V_2) подготовленной по 9.1 — 9.6 пробы анализируемого объекта. Объем аликвоты рекомендован в таблице 5. Стаканчик с пробой помещают в электрохимическую ячейку.

Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы, установив параметры измерений аналитических сигналов в соответствии с таблицей 3. Измеряют аналитические сигналы витамина С в пробе (I_1).

В стаканчик с анализируемым раствором пробы с помощью пипетки или дозатора вносят добавку АС ($C_{АС}$) витамина С в таком объеме ($V_{АС}$), чтобы высота пика витамина С на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавку АС вносят в малом объеме (не более 0,10 см³), чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы. Рекомендуемые добавки АС известной концентрации витамина С приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Рекомендуемые объемы аликвоты пробы, концентрации и объемы добавок АС витамина С при регистрации вольтамперограмм при анализе проб

Диапазон измерения массовых концентраций витамина С в пробе, мг/кг (или мг/дм³)	Объем аликвоты*, см³	Концентрация АС витамина С для добавок, мг/дм³	Объем добавки АС витамина С, см³
От 2,0 до 30,0 включ.	1,0—1,5	100	0,02 — 0,10
От 30,0 до 300 включ.	2,0—4,0	300	0,02 — 0,10
От 300 до 3000 включ.	2,5	500	0,02 — 0,10

* Измерения начинают с наименьшей рекомендуемой аликвоты. Аликвота берется с точностью до 0,02 см³.

Проводят электронакопление и регистрацию вольтамперограмм пробы с введенной добавкой АС витамина С в тех же условиях. Измеряют аналитические сигналы (высоты пиков) витамина С в пробе с добавкой АС витамина С (I_2).

Общий вид вольтамперограмм, полученных при ВА измерениях фонового электролита, пробы и пробы с добавкой АС витамина С, приведен в приложении А.

Операции для каждой из параллельных анализируемых проб проводят в одинаковых условиях.

11 Обработка результатов измерений

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов анализов пищевых продуктов, а также расчет массовой концентрации витамина С в пробе выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемого вещества, а также расчет его концентрации в анализируемой пробе проводят следующим образом:

11.1 Для определяемого вещества рассчитывают среднеарифметическое (I_1) не менее чем из двух значений воспроизводимых аналитических сигналов, полученных при регистрации вольтамперограмм пробы.

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации анализируемой пробы с добавкой АС витамина С. Получают значение I_2.

11.2 Массовую концентрацию X, мг/кг или мг/дм^3, витамина С в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{I_1 \, C_{AC} \, V_{AC} \, V_1}{(I_2 - I_1) \, m \, V_2}, \qquad (2)$$

где I_1 — максимальный анодный ток витамина С на вольтамперограмме для анализируемой пробы, единицы тока, мм;

C_{AC} — массовая концентрация АС витамина С, из которой делается добавка к пробе, мг/дм^3;

V_{AC} — объем добавки АС витамина С, см^3;

V_1 — объем подготовленной по 9.1 — 9.6 пробы, равный 100 см^3;

I_2 — максимальный анодный ток витамина С на вольтамперограмме для пробы с добавкой АС витамина С, единицы тока, мм;

m — навеска (объем) пробы, взятой для анализа, г (или см^3);

V_2 — объем взятой для измерения аликвоты, см^3.

11.3 Вычисления проводят по 11.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

11.4 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных определений анализируемой пробы не должно превышать предела повторяемости (сходимости), приведенного в таблице 2.

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r. \qquad (3)$$

Абсолютное значение предела повторяемости (сходимости) рассчитывают для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений по формулам:

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (4)$$

$$r = 0{,}20\,X. \qquad (5)$$

При выполнении условия (3) значение X принимается за окончательный результат измерения.

11.5 Если условие (3) не выполняется, то проводят повторные измерения (см. 8.2 — 8.4) и проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.2.2).

Числовое значение результата измерения (анализа) должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение предела повторяемости (сходимости) результатов параллельных определений, содержащего не более двух значащих цифр.

12 Оформление результатов измерений

Результат измерений (анализа) в выдаваемых документах, представляют в виде:

$(X \pm \Delta)$, мг/кг или мг/дм^3, при доверительной вероятности $P = 0,95$,

где X — результат измерений (анализа), полученный в соответствии с настоящим стандартом;

Δ — абсолютная погрешность определения массовой концентрации витамина С, мг/кг или мг/дм^3, вычисляемая по формуле

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

где δ — границы относительной погрешности определения массовой концентрации витамина С по таблице 2.

Примечание — Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории вычислять по формуле

$$\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta \qquad (7)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделу 14 настоящего стандарта.

13 Проверка приемлемости результатов измерений для двух лабораторий

13.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.3.2.1) по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 2, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.3.2.2).

13.2 Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.3).

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, погрешности).

14.2 Контроль качества результатов измерений, полученных в конкретной лаборатории в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, проводят с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.3 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.4 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

15 Требования безопасности

15.1 Условия безопасного проведения работ

При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами и с инертными газами.

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.

15.2 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений проводит лаборант или химик-аналитик, владеющий техникой вольтамперометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

Приложение А
(рекомендуемое)

Вольтамперограммы витамина С

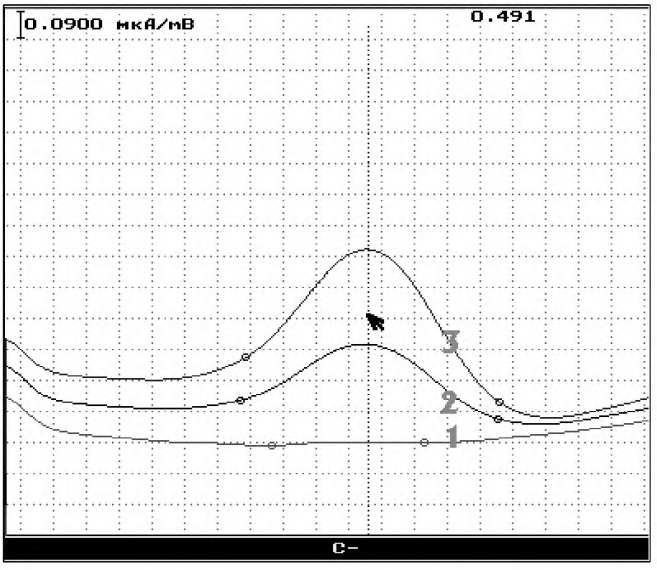

Рисунок А.1— Вольтамперограмма ВА измерения массовой концентрации витамина С в фоновом электролите (1), пробе (2) и пробе с добавкой АС (3)

Библиография

[1] ТУ 4215—001—20694097—98	Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА. Технические условия
[2] ТУ 25—1173.103—84	Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия
[3] ТУ 6—09—2502—77	Вода бидистиллированная. Технические условия
[4] ТУ 6—09—3678—74	Калия хлорид ос. ч. Технические условия
[5] ФС 42—2668—95	Кислота аскорбиновая (витамин С)
[6] ТУ 6—09—1181—76	Бумага индикаторная универсальная (pH 1—10). Технические условия
[7] РМГ 60—2003	Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

УДК 663/.664:543.06:006.354 ОКС 67.040 Н09 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: продукты пищевые, продукты детского питания, овощи, фрукты, метод анализа, вольтамперометрический анализ, содержание витамина С

Редактор *Л. В. Коретникова*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *Н. И. Гаврищук*
Компьютерная верстка *З. И. Мартыновой*

Сдано в набор 25.07.2007. Подписано в печать 17.09.2007. Формат 60·84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,50. Тираж 415 экз. Зак. 2017.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано и отпечатано в Калужской типографии стандартов, 248021 Калуга, ул. Московская, 256.

gost.e-ecolog.ru