Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах

Методические указания
МУК 4.1.1187—03

Минздрав России
Москва • 2003

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах

Методические указания
МУК 4.1.1187—03

ББК 51.23
В71

В71 **Вольтамперометрическое** определение йода в пищевых продуктах: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003.—23 с.

ISBN 5—7508—0267—1

1. Разработаны: ГУ НИИ питания РАМН (академик, д. м. н., профессор В. А. Тутельян, д. м. н., профессор С. А. Хотимченко, д. б.н. Г. Ф. Жукова).
ООО НПП «ЭКОНИКС» (Д. В. Красный, Н. А. Смирнов, д. х. н., профессор П. М. Зайцев).
2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по госсанэпиднормированию при Минздраве России (протокол № 15 от 21.11.02).
3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации 26 января 2003 г.
4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 5—7508—0267—1

© Минздрав России, 2003
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003

Содержание

1. Назначение и область применения 4
2. Общие положения 5
3. Принцип метода 5
4. Характеристика погрешности измерений 6
5. Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы 6
6. Отбор и подготовка проб 8
7. Подготовка к выполнению измерений 10
7.1. Приготовление стандартных и рабочих растворов 10
7.2. Подготовка электродов 13
7.3. Подготовка электрохимической ячейки 13
7.4. Сборка электрохимического комплекса «ЭКОТЕСТ—АВС—1.1» 14
8. Выполнение измерений 15
8.1. Количественное определение йода в виде йодида 15
8.2. Количественное определение йода в виде йодата 18
9. Вычисление результатов анализа 20
10. Оперативный контроль результатов измерений 20
10.1. Алгоритм проведения оперативного контроля воспроизводимости 20
10.2. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности 22
11. Требования техники безопасности 23
12. Требования к квалификации исполнителя 23
13. Условия выполнения измерений 23

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
26 января 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах

Методические указания МУК 4.1.1187—03

1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают вольтамперометрическую методику выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье и биологически активных добавках к пище (БАД). Данная методика испытана и рекомендуется для количественного определения йода в следующих продуктах: зерно, мука, крупы, хлеб и хлебобулочные изделия, растительные пищевые продукты, мясо и мясопродукты, йодированные пищевые продукты (дрожжи, яйца и др.), рыба и рыбопродукты, молоко и молочные продукты, сыры, сухое молоко, биологически активные добавки к пище (в т. ч. йодированные белки), йодированная соль.

Методические указания предназначены для проведения лабораторных исследований безопасности пищевой продукции учреждениями госсанэпидслужбы Российской Федерации, а также для предприятий и организаций, осуществляющих контроль качества пищевых продуктов в соответствии с санитарными правилами «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078—01» и аккредитованных в установленном порядке.

Диапазон измеряемых концентраций йодидов – 10—5 000 мкг/кг, йодатов – 200—5 000 мкг/кг.

Общая погрешность измерений не превышает 35 %.

2. Общие положения

Йод – необходимый элемент для нормального роста и развития. Физиологическая потребность в йоде составляет 100—200 мкг в сутки.

Недостаточность йода у человека приводит к развитию эндемического зоба, нарушению функции мозга, снижению неспецифической резистентности организма.

3. Принцип метода

Метод включает следующие этапы.

3.1. Разложение органических веществ путем сжигания пробы сырья или продукта в электропечи при контролируемой температуре. При анализе йода в йодированной соли сжигания образца не требуется.

3.2. Подготовку активного микротонкого слоя ртути на поверхности рабочего электрода «Модуля ЕМ-04» полярографа АВС—1.1 при минус 600 мВ в течение 300 с, или использование стационарного ртутного электрода (электрод висящей капли).

3.3. Идентификация и количественное определение йода (в виде йодида или йодата).

3.3.1. Йод в форме йодида определяют методом инверсионно-катодной переменно-токовой вольтамперометрии в среде инертного газа при pH 2 по высоте пика электрохимического восстановления с максимумом от минус 190 до минус 280 мВ ртутно-йодидной соли, образующейся в результате ее предварительного электронакопления на поверхности ртутного электрода при постоянном потенциале плюс 10 мВ. Определение проводят с использованием метода внутреннего стандарта.

3.3.2. Йод в форме йодата определяют методом переменно-токовой вольтамперометрии при pH 10—12 по высоте пика электрохимического восстановления йодата при потенциале от минус 1 210 до минус 1 270 мВ на стационарном ртутном электроде в среде инертного газа. Определение проводят с использованием метода внутреннего стандарта.

Определению йодид-, йодат-ионов мешают: гидроксил-, сульфит-, тиосульфат-ионы, кислород и органические вещества, содержащиеся в анализируемой пробе. Влияние их устраняется во время пробоподготовки и проведения вольтамперометрического определения йодидов и йодатов. Не мешают определению указанных ионов менее чем 100-кратные избытки сульфатов, нитратов, ионов щелочных металлов и цинка.

4. Характеристика погрешности измерений

Данные методические указания обеспечивают выполнение измерений с погрешностью, не превышающей величин, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Величины относительной погрешности в зависимости от концентрации йода в продукте

Диапазон определяемой концентрации йода, мкг/кг	Относительная погрешность, $\pm \delta$, %
При определении йода в виде йодид-иона	
10—90	35
91—150	30
151—500	25
501—5 000*	20
При определении йода в виде йодат-иона	
200—5 000	20

* При анализе продуктов (БАД, йодированные белки и др.), уровень содержания йода в которых превышает 5 000 мкг/кг, необходимо использовать меньшие навески пробы и разбавить анализируемый раствор таким образом, чтобы получаемый аналитический сигнал соответствовал диапазону определяемых концентраций йода, приведенных в табл. 1 и 2.

5. Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы

Аналитический электрохимический комплекс «ЭКОТЕСТ—АВС—1.1», включающий в себя:

а) вольтамперометрический анализатор – полярограф АВ в комплекте с IBM—PC совместимым компьютером, б) модуль ЕМ-04, в) программное обеспечение, г) pH-метр Экотест 2000-pH.	ТУ 4215—022—27458903
Весы лабораторные общего назначения ВЛР-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные техничес	ГОСТ 24104
Муфельная печь, обеспечива поддержание температурног режима от 100 до 600 °С с погрешностью ±10 °С	ТУ 3443—005—42296670—00
Электроплитка и/или песчан	ГОСТ 14919
Электрод стационарный ртут (электрод висящей ртутной к со стеклянным капилляром	ТУ 5.5519.005
Электрод сравнения – хлорсеребряный лабораторный ЭВЛ 1М3.1	ТУ 25.05.2181
или каломельный	ТУ 4215—020—35918409
Электрод платиновый высокотемпературный ЭПВ-1	ТУ 25.05. 2143
Колбы мерные вместимостью 50, 100, 500 и 1 000 см³	ГОСТ 25336.
Колба с тубусом (Бунзена) с цилиндрической горловиной на 500 см³	ТУ 92—891.029 или ГОСТ 6514
Пипетки мерные с делениями лабораторные вместимостью 1, 2, 5, 10 и 25 см³	ГОСТ 29227
или дозаторы пипеточные с диапазоном дозирования от 50 до 200 мкл и от 200 до 1 000 мкл, с дискретностью установки объемов доз 1 или 5 мкл и погрешностью ± 5 %	ГОСТ 23256
Пробирки со шлифом вместимостью 5, 10, 15 см³	ГОСТ 1770

Тигли фарфоровые (или стеклоуглеродные) с крышкой	ГОСТ 9147
Центрифуга настольная лабораторная ОПН-8	
Ячейка полярографическая стеклянная	
Азот газообразный или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,03 %	ГОСТ 9293
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Калий азотно-кислый, х. ч.	ГОСТ 4217
Калий йодистый, ч. д. а.	ГОСТ 4232
Калий йодновато-кислый, ч. д.а.	ГОСТ 4202
Калий марганцово-кислый, х. ч.	ГОСТ 20490
Калий углекислый, х. ч.	ГОСТ 4221
Калий хлористый, х. ч.	ГОСТ 4234
Кислота азотная, о. с. ч.	ГОСТ 11125
Кислота аскорбиновая, ч. д. а.	ГОСТ 6245
Натрий гидроокись, х. ч.	ГОСТ 4228
Ртуть азотно-кислая, окисная, 1-водная, ч. д. а.	ГОСТ 4520
Ртуть металлическая марки Р1	ГОСТ 4658
Спирт этиловый ректификат	ГОСТ 18300
Стандартный образец водного раствора йодида концентрации 1 г/дм^3	ГСО 6086—91
Все реактивы должны быть марки х. ч, ч. д. а. или о. с. ч.	

Допускается применение других средств измерения, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

6. Отбор и подготовка проб

6.1. Отбор проб пищевых продуктов проводится в соответствии с требованиями ГОСТ на отдельные виды пищевых продуктов и продовольственного сырья.

6.2. Подготовку проб для анализа осуществляют способом сухой минерализации. При этом используют 2 параллельные пробы и

одну – холостую. Способ основан на полном разложении органических веществ путем сжигания пробы сырья или продукта в электропечи при контролируемой температуре.

При анализе йодированной соли сжигания пробы не требуется.

Подготовка к минерализации пробы. Фарфоровые (кварцевые или стеклоуглеродные) тигли моют, нагревают 1 ч при 80—90 °С в 1М растворе азотной кислоты, промывают водой и ополаскивают дистиллированной водой. Фарфоровые тигли перед использованием прокаливают в муфельной печи 1 ч при 600 °С.

Из подготовленной к испытаниям пробы берут навеску пробы в соответствии с табл. 2, количественно переносят в фарфоровый (кварцевый или стеклоуглеродный) тигель. Добавляют 1—2 см^3 0,5М раствора гидроокиси натрия и 1—2 см^3 0,5М нитрата натрия (или 0,5М марганцовокислого калия для высокобелковых продуктов), при этом образец должен быть смочен раствором (допускается для полного смачивания пробы продукта добавить небольшое количество дистиллированной воды).

Тигель накрывают фарфоровой крышкой и оставляют на 10—15 мин при комнатной температуре. Тигли (крышку необходимо удалить) переносят на песчаную баню, помещенную на электроплитку, и осторожно высушивают. Затем тигли накрывают крышкой, переносят в муфельную печь и выдерживают 1 ч при 500 °С. Если не прошло обугливание пробы (в образце присутствуют темные образования), после охлаждения пробы в нее добавляют несколько капель дистиллированной воды, 0,2—0,5 см^3 0,5М раствора нитрата калия (или марганцово-кислого калия), нагревают на песчаной бане до полного удаления влаги, переносят в муфельную печь и продолжают минерализацию пробы до получения белой или серой (при использовании марганцово-кислого калия) золы, при необходимости процедуру обработки пробы окислителями, высушивания и сжигания пробы повторяют. После охлаждения тиглей к содержимому добавляют 1—2 см^3 дистиллированной воды, ополаскивают крышки тигля горячей дистиллированной водой и сливают в тигель, подкисляют содержимое тигля 1М азотной кислотой (1—2 см^3) до pH 2, добавляют 1,5—2,5 см^3 1,0М раствора аскорбиновой кислоты, при этом раствор пробы становится бесцветным (в т. ч. при применении марганцово-кислого калия) и содержимое тигля с помощью 5—10 см^3 дистиллированной воды количественно переносят в мерные пробирки вместимостью 5—15 см^3, объем раствора доводят дистиллированной водой до метки (в зависимости от содержания

йода в пробе) и, если необходимо, отфильтровывают или центрифугируют. Полученный раствор используют для вольтамперометрического определения йода (или хранят в темноте не более суток).

Таблица 2

Рекомендуемые параметры подготовки пробы при анализе йода

Ожидаемое содержание йода в пробе, мкг/кг	Навеска пробы, г	Объем раствора пробы, см³	Объем раствора пробы, взятый для анализа, см³
При определении йода в виде йодид-иона			
10—90	10,0—5,0	5,0	5,0
91—150	4,5—3,0	10,0	7,0—10,0
151—500	3,0—1,0	15,0	10—1,0
501—5 000*	1,0—0,05	15,0	1,0—0,1
При определении йода в виде йодат-иона			
200—5 000	5,0—3,0	15,0	15,0—5,0

* При анализе продуктов (БАД, йодированные белки и др.), уровень содержания йода в которых превышает 5 000 мкг/кг, необходимо использовать меньшие навески пробы (до 10 мг, учитывая при этом представительность пробы), кроме того необходимо разбавить анализируемый раствор (до 50—200 см³) таким образом, чтобы при вольтамперометрическом анализе образца получаемый аналитический сигнал соответствовал диапазону определяемых концентраций йода, приведенных в табл. 1 и 2.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Приготовление стандартных и рабочих растворов

7.1.1. Стандартный раствор калия йодистого (KJ) с концентрацией йодид-иона 1 000 мг/дм³.

В качестве такого стандартного раствора используют ГСО с аттестованной концентрацией йодид-иона 1 мг/см³ либо раствор, приготовленный из калия йодистого.

На аналитических весах взвешивают 1,3080 г калия йодистого (предварительно перекристаллизованного из воды и высушенного до постоянного веса) с точностью до 0,0002 г, навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор переносят в

склянку с притертой пробкой из темного стекла (или хранят раствор в недоступном для света месте). Срок хранения раствора – 12 месяцев.

7.1.2. Стандартный раствор калия йодистого с концентрацией йодид-иона 100 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 10 см³ раствора ГСО калия йодистого или раствора калия йодистого, приготовленного по п. 7.1.1, с концентрацией йодид-иона 1 000 мг/дм³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор переносят в склянку из темного стекла с притертой пробкой (или хранят раствор в темноте). Срок хранения раствора—3 месяца.

7.1.3. Рабочий стандартный раствор калия йодистого с концентрацией йодид-иона 10 мг/дм³ (10 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 5 см³ раствора калия йодистого, приготовленного по п. 7.1.2, с концентрацией йода 100 мг/дм³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темноте не более 7 дней.

7.1.4. Стандартный раствор калия йодновато-кислого (KJO_3) с концентрацией йодат-иона 1 000 мг/дм³.

На аналитических весах взвешивают 1,6860 г калия йодновато-кислого (предварительно перекристаллизованного из воды и высушенного до постоянного веса) с точностью до 0,0002 г, навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор переносят в склянку с притертой пробкой из темного стекла (или хранят раствор в недоступном для света месте). Срок хранения раствора – 12 месяцев.

7.1.5. Стандартный раствор калия йодновато-кислого с концентрацией йодат-иона 100 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 10 см³ раствора калия йодновато-кислого, приготовленного по п. 7.1.4, с концентрацией йодат-иона 1 000 мг/дм³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор переносят в склянку из темного стекла с притертой пробкой (или хранят раствор в темноте). Срок хранения раствора – 6 месяцев.

7.1.6. Раствор азотной кислоты 1,0М.

В колбу вместимостью 250 см³ вносят 80—90 см³ дистиллированной воды и при перемешивании вносят в колбу 21 см³ концентрированной азотной кислоты. Колбу охлаждают до комнатной температуры под струей холодной воды. Доводят объем раствора до

метки дистиллированной водой, перемешивают. Срок хранения раствора – 6 месяцев.

7.1.7. Насыщенный раствор калия хлористого.

Взвешивают на технических весах 175 г хлористого калия, растворяют при нагревании в 500 см³ дистиллированной воды. Горячий раствор фильтруют, охлаждают до комнатной температуры и хранят в контакте с небольшим количеством кристаллов соли. Срок хранения раствора – 12 месяцев.

7.1.8. Раствор гидроокиси натрия 0,5М.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 2,0 г гидроокиси натрия, добавляют 50 см³ дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора – 6 месяцев.

7.1.9. Раствор азотно-кислой ртути 0,01М.

Навеску нитрата ртути 0,343 г помещают в колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5—10 см³ дистиллированной воды и несколько капель концентрированной азотной кислоты, перемешивают до растворения, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения – 6 месяцев.

7.1.10. Концентрированный фоновый электролит.

В мерную колбу вместимостью 200 см³ помещают 20 см³ 1М раствора азотной кислоты и 20 см³ дистиллированной воды. После перемешивания добавляют 5 см³ 0,01М раствора азотно-кислой ртути, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 месяц.

7.1.11. Раствор марганцово-кислого калия 0,5М.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 7,9 г марганцовокислого калия, добавляют 50 см³ дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора – 6 месяцев.

7.1.12. Раствор калия азотно-кислого 0,5М.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 5,0 г нитрата калия, добавляют 50 см³ дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора – 6 месяцев.

7.1.13. Раствор аскорбиновой кислоты 1М.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 17,6 г аскорбиновой кислоты, добавляют 50 см³ дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Хранить не более 1 месяца в темноте.

7.1.14. Раствор калия углекислого 10 %-ный.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10,0 г карбоната калия, добавляют 50 см^3 дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора – 6 месяцев.

7.2. Подготовка электродов

7.2.1. Рабочий электрод – стационарный ртутный электрод (электрод висящей капли).

Заполнение электрода металлической ртутью, проверку его герметичности и работоспособности проводят согласно инструкции по его эксплуатации и дополнению к ней. При проведении анализа оптимальным размером ртутной капли является капля, полученная при повороте лимба электрода на 15 делений.

После измерений электрод вынимают из ячейки, споласкивают дистиллированной водой, поворотом барабана выдавливают ртуть до торца капилляра и высушивают фильтровальной бумагой. Затем капилляр закрывают колпачком, электрод помещают в стеклянный стакан в вертикальном или наклонном положении капилляром кверху. Хранят электрод в вытяжном шкафу.

7.2.2. Электрод сравнения.

Хлорсеребряный (или каломельный) электрод заполняют насыщенным раствором калия хлористого (п. 7.1.7) таким образом, чтобы в нем не было пузырьков воздуха. После первого заполнения хлорсеребряного электрода его помещают на 10—12 ч в насыщенный раствор хлористого калия для установления равновесного значения потенциала. Между измерениями электрод хранят в насыщенном растворе хлористого калия. Перед применением его ополаскивают дистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой.

7.2.3. Вспомогательный электрод.

Вспомогательный платиновый электрод в виде проволоки или пластины перед анализом ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой. Между измерениями хранят в электрохимической ячейке.

7.3. Подготовка электрохимической ячейки

7.3.1. Сборка электрохимической ячейки на встроенном в полярограф АВС—1.1 датчике «Модуль ЕМ-04».

Вставить в гнездо заполненный электролитом электрод сравнения (п. 7.2.2). В качестве рабочего электрода, который устанавлива-

ется на ось вращения мотора «Модуля ЕМ-04» полярографа АВС—1.1, используется графитовый электрод. Перед началом анализа рабочий электрод, хранившийся в этиловом спирте, ополаскивают дистиллированной водой и протирают, в том числе, основание электрода фильтровальной бумагой. Устанавливают с помощью фторопластовой гайки стеклоуглеродный стакан-ячейку с анализируемым раствором или раствором фонового электролита.

7.3.2. Сборка электрохимической ячейки для определения йода с использованием стационарного ртутного электрода (электрода висящей капли).

В центральную муфту (отверстие) электрохимической стеклянной ячейки вставляют герметично стационарный ртутный электрод, а в боковые муфты – вспомогательный электрод и электрод сравнения. В другие две боковые муфты вставляют герметично пробки со стеклянными трубками для подвода и вывода инертного газа. Проанализированный раствор вместе с каплей ртути удаляют через кран ячейки в колбу Бунзена с тубусом, соединенную с канализационной системой или со специальной емкостью. Капли ртути остаются на дне колбы, а раствор по мере заполнения склянки Бунзена стекает в канализацию. Разъемы электродов подключают к соответствующим гнездам на задней панели полярографа. Электрохимическая ячейка крепится на металлическом штативе, который заземляют. Стеклянную трубку, служащую для ввода инертного газа, спускают до дна ячейки и соединяют резиновой трубкой с редуктором баллона сжатого инертного газа. К стеклянной трубке, отводящей газ из ячейки, подсоединяют резиновую трубку и опускают в колбу Бунзена.

7.4. Сборка электрохимического комплекса «ЭКОТЕСТ—АВС—1.1»

Электрохимическая установка состоит из электрохимической ячейки (п.п. 7.3.1 или 7.3.2), анализатора (полярографа АВС—1.1), соединенного с персональным компьютером и баллона с инертным газом (азотом или аргоном).

Полярограф АВС—1.1 подсоединяют к персональному компьютеру IBM—PC с обязательным заземлением и соединяют с электродами в ячейке согласно руководству по эксплуатации полярографа.

Установление программного обеспечения и запуск программы проводится в соответствии с руководством по эксплуатации полярографа.

8. Выполнение измерений

8.1. Количественное определение йода в виде йодида

Измерение йода (в виде йодида) проводят инверсионным вольтамперометрическим методом путем регистрации величин максимальных катодных токов электрорастворения накопленной ртутно-йодидной соли на поверхности предварительно созданной электрохимическим концентрированием микротонкого слоя металлической ртути на рабочем электроде или на стационарном ртутном электроде (электроде висящей капли) в атмосфере инертного газа. Наличие сигнала при значениях потенциала от минус 190 до минус 280 мВ свидетельствует о наличии йодида. Высоты пиков на вольтамперограмме пропорциональны массовой концентрации йодид-ионов в растворе.

Оптимальные параметры методики определения йодид-ионов, внесенные в компьютерную программу, по которой работает полярограф, представлены в табл. 3.

Проведение определений йодидов начинают с включения программы «AVS» компьютера, активируют папку хранения (ВА) для проведения анализа и устанавливают (проверяют) указанные параметры программы в соответствии с табл. 3. При необходимости в программу допускается внесение изменений и дополнений.

Таблица 3

Программа при определении йодид-иона

Этапы методики	Режимы выполнения методики									
	Диапазон тока	U, мВ	Скорость, об./мин	Время, с	U нач., мВ	U кон., мВ	Амплитуда, мВ	Шаг, мВ	Частота, Гц	Номер буфера
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Подготовка микротонкого слоя ртути										
Очистка	4	–1 200	1 000	0	–	–	–	–	–	–
Выдержка	1	0,0	1 000	0	–	–	–	–	–	–
Накопление	4	+ 10	1 000	0	–	–	–	–	–	–
Подготовка	1	–600	1 000	300	–	–	–	–	–	–
Развертка	4	–	–	–	0,0	–1 500	25	1	65	1

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Очистка электрода и фонового раствора										
Очистка	4	1 200	1 000	10	–	–	–	–	–	–
Выдержка	1	0,0	1 000	10	–	–	–	–	–	–
Накопление	4	+ 10	1 000	0	–	–	–	–	–	–
Подготовка	1	–600	1 000	0	–	–	–	–	–	–
Развертка	4	–	–	–	0,0	–1 500	25	1	65	1
Количественное определение йодидов										
Очистка	4	1 200	1 000	5—10	–	–	–	–	–	–
Выдержка	1	0,0	1 000	10	–	–	–	–	–	–
Накопление	4	+10	1 000	60—300	–	–	–	–	–	–
Подготовка	1	–600	1 000	0	–	–	–	–	–	–
Развертка	4	–	–	–	0,0	–1 500	25	1	65	1

8.1.1. Подготовка микротонкого слоя ртути.

При количественном определении йода с использованием «Модуля ЕМ-04» в стеклоуглеродный стакан электрохимической ячейки, выполняющий одновременно роль вспомогательного электрода в трехэлектродной электрохимической системе, вносят 5 см³ концентрированного фонового электролита (п. 7.1.10), 20 см³ дистиллированной воды и с помощью фторопластовой гайки закрепляют ячейку. Вводят в ячейку хлорсеребряный электрод сравнения, трубочку для подвода инертного газа (азота), продувают систему инертным газом в течение 5 мин, прерывают пропускание инертного газа и подают на электрохимическую систему отрицательный потенциал величиной 600 мВ в течение 300 с. Затем осторожно удаляют стеклоуглеродный стакан, содержащий раствор азотнокислой ртути.

8.1.2. Очистка рабочего раствора и электрода.

В другой стеклоуглеродный стакан помещают 24 см³ дистиллированной воды и 1,0 см³ разбавленного в 10 раз 1,0М (0,1М) раствора азотной кислоты (фоновый раствор), подсоединяют стакан с помощью фторопластовой гайки к системе, вводят трубочку, подводящую инертный газ, продувают систему 3 мин и в токе азота проводят электроочистку при минус 1 200 мВ в течение 10 с и последующей выдержке при 0,0 мВ в течение 10 с по программе, представленной в табл. 3, повторяя процедуру очистки до тех пор, пока

величина сигнала фонового электролита ($H_ф$) не будет превышать 2 относительных единицы шкалы тока (ОЕШТ).

8.1.3. Количественное определение йода (в виде йодида).

Через отверстие «Модуля ЕМ-04» в электролитическую ячейку, содержащую фоновый раствор (п. 8.1.2), вносят раствор пробы, подготовленной к анализу по п. 6.2, в количестве, соответствующем табл. 2.

При использовании для анализа более 1 см^3 раствора пробы, предварительно из ячейки отбирают фоновый раствор в объеме, равном объему вносимой пробы.

Устанавливают программу выполнения методики количественного определения йода в соответствии с табл. 3 и регистрируют величины аналитического сигнала раствора пробы. Регистрацию вольтамперограмм (ВА) проводят 5—6 раз, продувая при этом каждый раз анализируемый раствор инертным газом в течение 30 с. Рассчитывают среднюю величину аналитического сигнала – H_1 в ОЕШТ при потенциале максимума пика минус 190 до минус 280 мВ. Если величины сигналов (высоты пиков) отличаются от средней величины более чем на 12 %, то продувают систему инертным газом в течение 1—3 мин и снимают еще несколько (4—5) ВА. Результаты, резко отличающиеся от средней, отбрасываются, для расчета H_1 используют те аналитические сигналы, отклонение значений которых от средней величины не превышает 12 %.

Микропипеткой вводят в электрохимическую ячейку добавку стандартного раствора йодида с определенной концентрацией (преимущественно по п. 7.1.3), причем объем добавки стандартного раствора должен быть таким, чтобы при его внесении объем раствора в ячейке увеличивался не более чем на 3 %, продувают систему азотом 1 мин и регистрируют аналитический сигнал раствора со стандартной добавкой йодида 5—6 раз. При внесении добавки стандартного раствора йода величина сигнала (высота пика) должна приводить к повышению исходной высоты пика в 1,5—2 раза. Получают усредненную ВА и рассчитывают величину аналитического сигнала (высоту пика) H_2 в ОЕШТ.

При количественном определении йода с использованием в качестве рабочего электрода стационарного ртутного электрода (электрода висящей капли) в герметичную стеклянную электрохимическую ячейку, подготовленную в соответствии с п. 7.3.2, помещают 5 см^3 1М раствора азотной кислоты (7.1.6), 30 см^3 дистиллированной воды, пропускают в течение 5 мин ток инертного газа, соз-

дают ртутную каплю поворотом лимба на 15 делений и проводят очистку и количественное определение йодида, как описано выше. Регистрацию ВА и определение величины сигнала анализируемого раствора (H_1) и раствора с внесенной стандартной добавкой йодида (H_2) проводят аналогично тому, как описано выше, но каждое определение проводят на новой ртутной капле после продувания раствора в течение 30 с током инертного газа.

8.1.4. Обработка результатов определения йода (в виде йодида).

Массовую долю йода (С) в мкг/кг анализируемой пробы рассчитывают по формуле 1:

$$C = \frac{(H_1 - K \times H_\phi) \times C_\partial \times V_\partial \times V_2 \times 1000}{(H_2 - H_1) \times V_1 \times m}, \text{ где} \qquad (1)$$

$$K = \frac{V_\phi}{V_\phi + V_1};$$

V_ϕ – объем фонового раствора в ячейке, см^3;

V_1 – объем аликвоты раствора анализируемой пробы, внесенный в ячейку с фоновым раствором, см^3;

V_2 – объем анализируемой пробы, см^3;

V_∂ – объем добавки стандартного раствора йодида калия, внесенный в ячейку, см^3;

H_1 – высота пика раствора анализируемой пробы, ОЕШТ;

H_ϕ – высота пика фонового раствора, ОЕШТ;

H_2 – высота пика раствора пробы с добавкой стандарта, ОЕШТ;

$Cд$ – концентрация йодид-иона в растворе стандарта, мкг/см^3;

m – масса анализируемой пробы, г;

1 000 – коэффициент пересчета на кг пробы продукта.

8.2. Количественное определение йода в виде йодата

8.2.1. Количественное определение йода в образцах, содержащих йодат.

Измерение йода в образцах продуктов, содержащих йодат, проводят вольтамперометрическим методом путем регистрации величины максимального тока в процессе электрохимического восстановления йодата на стационарном ртутном электроде (электрод висящей капли) в атмосфере инертного газа, выраженного в виде пика на вольтамперограмме.

Наличие сигнала при значениях потенциала от минус 1 210 до минус 1 270 мВ свидетельствует о наличии йодата. Высота пика на вольтамперограмме пропорциональна массовой концентрации йодат-ионов в растворе. Оптимальные параметры методики определения йодат-ионов, внесенные в компьютерную программу, по которой работает полярограф, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Программа при определении йодат-иона

Этапы методики	Режимы выполнения методики									
	Диапазон тока	U, мВ	Скорость, об./мин	Время, с	U нач., мВ	U кон., мВ	Амплитуда, мВ	Шаг, мВ	Частота, Гц	Номер буфера
Развертка	4	–	–	–	–500	–1 900	25	1	65	1

Для анализа йодатов в электрохимическую ячейку, подготовленную в соответствии с п. 7.3.2, помещают 5 см^3 10 %-ного раствора калия углекислого, 30 см^3 дистиллированной воды, пропускают в течение 5 мин ток инертного газа, создают ртутную каплю поворотом лимба на 15 делений и определяют величину тока фонового раствора ($H_ф$) в относительных единицах шкалы тока (ОЕШТ) в интервале потенциалов от минус 500 мВ до минус 1 900 мВ. Затем в электрохимическую ячейку с фоновым раствором вносят 1—15 см^3 раствора пробы, подготовленной к анализу по п. 6.2, если необходимо, доводят pH анализируемого раствора до 12 с помощью 10 %-ного карбоната калия.

При использовании для анализа более 5 см^3 раствора пробы предварительно из ячейки отбирают фоновый раствор в объеме, равном объему вносимой пробы.

Устанавливают программу выполнения методики в соответствии с табл. 4 и регистрируют величины аналитического сигнала раствора пробы. Регистрацию вольтамперограмм (ВА) проводят 5—6 раз, но каждое определение проводят на новой ртутной капле. Рассчитывают среднюю величину аналитического сигнала H_I в ОЕШТ при потенциале максимума пика минус 1 210 до минус 1 270 мВ. Если величины сигналов (высоты пиков) отличаются от средней величины более чем на 12 %, то продувают систему инертным газом в тече-

ние 1—3 мин и снимают еще оду-две ВА. Резко отличающиеся от средней величины результаты отбрасывают, для расчета H_1 используют те аналитические сигналы, отклонения значений которых от средней величины не превышает 12 %.

Микропипеткой вводят в электрохимическую ячейку добавку стандартного раствора йодата (п. 7.1.5), причем объем добавки стандартного раствора должен быть таким, чтобы при его внесении объем раствора в ячейке увеличивался не более чем на 3 %, продувают систему азотом 1 мин и регистрируют аналитический сигнал раствора со стандартной добавкой йодата 5—6 раз. При внесении добавки стандартного раствора йодата величина сигнала (высота пика) должна приводить к повышению исходной высоты пика в 1,5—2 раза. Результаты, резко отличающиеся от средней величины, отбрасывают. Получают усредненную ВА и рассчитывают величину аналитического сигнала (высоту пика) H_2 в ОЕШТ. Обработку результатов и количественное определение йода в виде йодата проводят по формуле 1.

9. Вычисление результатов анализа

За окончательный результат испытаний принимается среднее арифметическое значение результатов ($C_{ср}$) двух параллельных определений $C_{ср} = (C_1 - C_2)/2$, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать значения норматива оперативного контроля сходимости d.

$|C_1 - C_2| \leq d$, где

$d = 0{,}01 d_{отн} \times C$ ($d_{отн}$ приведены в табл. 5)

При превышении норматива d следует повторить измерения, используя резервные пробы. В случае повторного превышения указанного норматива, выясняют причины приводящие к неудовлетворительным результатам анализа и устраняют их.

10. Оперативный контроль результатов измерений

10.1. Алгоритм проведения оперативного контроля воспроизводимости

Периодичность контроля воспроизводимости измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются рабочие пробы пищевых продуктов, продовольственного сырья и БАД. Отбирают 2 пробы,

которые анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, а именно используя разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов и участие двух разных аналитиков. Целесообразно также проведение анализа этих аналитических проб в разных лабораториях.

Таблица 5

Значение нормативов оперативного контроля сходимости и воспроизводимости при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон определяемой концентрации йода, мкг/кг	Норматив оперативного контроля сходимости, $d_{отн}$, %	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{отн}$, %
При определении йода в виде йодид-иона		
10—90	18	30
91—150	14	25
151—500	11	20
501—5 000	10	15
При определении йода в виде йодат-иона		
200—5 000	14	18

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если

$$|C_1 - C_2| \leq D,$$ где

C_1 – результат анализа рабочей пробы, мкг/кг;

C_2 – результат анализа той же пробы, полученной другим аналитиком.

$$D = \frac{(D_{отн} \times C)}{100},$$

$$C = \frac{(C_1 - C_2)}{2}$$

$D_{отн}$ – норматив оперативного контроля воспроизводимости (табл. 5).

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

10.2. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности

Периодичность контроля погрешности измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются рабочие пробы пищевых продуктов, продовольственного сырья или БАД. Отбирают пробу и разделяют на две равные части. Одну из них оставляют без изменений, а к другой добавляют раствор йодида (или йодата) калия, такое количество, чтобы его массовая доля в образце увеличилась по сравнению с исходным значением на 50—100 %. При этом необходимо учитывать, чтобы уровень содержания йода в образце с добавкой не превышал верхней границы диапазона определяемых концентраций. Добавка должна вводиться в пробу перед началом пробоподготовки.

Обе пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной пробы (С, мкг/кг) и пробы с добавкой (C^1, мкг/кг). Определение проводят в одинаковых условиях, а именно: анализ проводит один аналитик, с использованием одного набора мерной посуды, реактивов, растворов и т. д.

Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольного определения, равного разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой (C^1), пробы без добавки (С) и величиной добавки ($C_{доб}$), с нормативом оперативного контроля К. Решение об удовлетворительной погрешности принимается при выполнении условия (при P = 0,95)

$$| C^1 - C - C_{доб} | \le K$$

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам:

– при проведении внутрилабораторного контроля (P = 0,90)

$$K = 0{,}84 \times \sqrt{\Delta_C^2 + \Delta_{C^1}^2}\ , \text{ мкг/кг}$$

– при проведении внешнего контроля (P = 0,95)

$$K = \sqrt{\Delta_C^2 + \Delta_{C^1}^2}\ , \text{ мкг/кг}$$

Δ_C^2 и $\Delta_{C^1}^2$ – абсолютные значения погрешности измерений для исходной пробы и пробы с добавкой, соответственно, мкг/кг

$\Delta_C^2 = 0{,}01\,\delta_C \times C$ (C – содержание определяемого компонента в пробе)

$\Delta_{C'}^2 = 0{,}01\,\delta_{C'} \times C'$ (C'– содержание определяемого компонента в пробе с добавкой йода)

δ_C и $\delta_{C'}$ приведены в табл. 1.

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

11. Требования техники безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.2.007.0 и ГОСТ 4658. Помещение лаборатории должно соответствовать санитарным правилам проектирования, оборудования, эксплуатации и содержания производственных и лабораторных помещений, предназначенных для проведения работ с металлической ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением (утверждены Зам. главного государственного санитарного врача СССР, № 780—69). Аналитическая лаборатория должна быть оснащена вентиляционными системами по ГОСТ 12.4.021.

12. Требования к квалификации исполнителя

К выполнению анализа йода в пищевых продуктах допускаются лица со специальным высшим образованием или средним специальным образованием, владеющие техникой вольтамперометрического анализа, прошедшие соответствующую подготовку и имеющие опыт работы в химической лаборатории.

13. Условия выполнения измерений

Температура окружающего воздуха от 15 до 25 °С.

Относительная влажность воздуха не более 80 % при 25 °С.

Атмосферное давление 730—760 мм рт. ст.

Напряжение электропитания: 210—220 В. Частота переменного тока: 45—50 Гц.

Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах

МУК 4.1.1187—03

Редакторы Аванесова Л. И., Акопова Н. Е.
Технический редактор Климова Г. И.

Подписано в печать 4.03.03
Формат 60x88/16 Печ. л. 1,5
Тираж 3000 экз. Заказ 11

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати
и тиражирован Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11.
Отделение реализации, тел. 198-61-01

gost.e-ecolog.ru