Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методика выполнения измерений массовой доли кадмия, свинца, мышьяка, железа и меди в алкогольной продукции методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии

Методические указания
МУК 4.1.1484—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2003

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методика выполнения измерений массовой доли кадмия, свинца, мышьяка, железа и меди в алкогольной продукции методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии

Методические указания
МУК 4.1.1484—03

ББК 51.23
М54
М54 **Методика** выполнения измерений массовой доли кадмия, свинца, мышьяка, железа и меди в алкогольной продукции методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003.—16 с.

ISBN 5—7508—0441—0

1. Разработаны Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России (И. В. Брагина, Л. А. Ермаченко, С. И. Ерохина) и ООО «КОРТЭК» (Ю. И. Садагов, И. А. Егорова).

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

3. Утверждены 29.06.03 и введены в действие 30.06.03. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 5—7508—0441—0

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

Содержание

1. Назначение и область применения 4
2. Метрологические характеристики методики....4
3. Метод измерений 6
4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы 6
5. Требования безопасности 7
6. Требования к квалификации персонала....8
7. Условия выполнения измерений 8
8. Подготовка к выполнению измерений....8
9. Выполнение измерений 13
10. Вычисление результата анализа....14
11. Форма представления результата анализа 15
12. Контроль точности измерений....15

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

Методика выполнения измерений массовой доли кадмия, свинца, мышьяка, железа и меди в алкогольной продукции методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии

Методические указания
МУК 4.1.1484—03

1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают метод атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в графитовой печи для определения содержания кадмия, свинца, мышьяка, железа и меди в алкогольной продукции (винах, коньяках, водках и др.) и предназначены для проведения лабораторных исследований безопасности алкогольной продукции учреждениями Госсанэпидслужбы России, а также предприятиями и учреждениями других ведомств, осуществляющих контроль качества и исследование алкогольной продукции в соответствии с СанПиН 2.3.2.1078—01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» и аккредитованных в установленном порядке.

2. Метрологические характеристики методики

Приведенные в настоящих методических указаниях оптимальные аппаратурные параметры и условия проведения измерений относятся к атомно-абсорбционному спектрометру с электротерми-

ческим атомизатором «Квант-Z.ЭТА». При использовании спектрометров других марок эти параметры должны быть согласованы с требованиями Руководства по эксплуатации фирмы-изготовителя.

Диапазоны определения массовых долей элементов в алкогольной продукции и диапазоны определяемых массовых концентраций элементов в растворах для анализа, полученных путем разбавления образцов алкогольной продукции, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Диапазоны определения массовых долей элементов в продуктах и массовых концентраций элементов в растворах для анализа

Определяемый элемент	Диапазон определения массовой доли элемента в алкогольной продукции, *m, мг/кг*	Диапазон массовых концентраций элемента в растворе, *мкг/дм³*
кадмий	0,01—0,1	0,1—1,0
свинец	0,1—1,0	5,0—50,0
мышьяк	0,1—0,5	10,0—50,0
железо	1,0—20,0	10,0—200,0
медь	1,0—10,0	10,0—100,0

Характеристики погрешности измерений.

Настоящая методика с вероятностью P = 0,95 обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики погрешности измерений

Определяемый элемент	Массовая доля элемента в продукте *m, мг/кг*	Предел сходимости $d_{отн}$, %	Предел воспроизводимости, $D_{отн}$, %	Границы относительной погрешности δ, %
кадмий	0,01—0,1	28	30	± 26
свинец	0,1—1,0	28	33	± 30
мышьяк	0,1—0,5	41	55	± 42
железо	1,0—20,0	19	44	± 34
медь	1,0 – 10,0	17	39	± 30

3. Метод измерений

Метод основан на измерении оптической плотности атомного пара определяемого элемента, образующегося в результате электротермической атомизации раствора алкогольной продукции в графитовой печи атомно-абсорбционного спектрометра, на резонансной спектральной линии.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

4.1. Средства измерений

4.1.1. Атомно-абсорбционный (АА) спектрометр с электротермическим атомизатором «Квант-Z. ЭТА», с корректором неселективного (фонового) поглощения на основе эффекта Зеемана или другой, с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками, укомплектованный лампами полого катода (ЛПК) на кадмий, свинец, мышьяк, железо и медь.

4.1.2. Весы лабораторные общего назначения, 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г (ГОСТ 24104).

4.1.3. Набор гирь Г-2—200 (ГОСТ 7328).

4.1.4. Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов кадмия, свинца, мышьяка, железа и меди с массовой концентрацией элементов 1,0 мг/см^3 и относительной погрешностью концентрации не более 1 %. В отсутствие ГСО допускается использование стандартных растворов элементов, приготовленных согласно ГОСТ 26928, 26930, 26931, 26932, 26933, 26934.

4.1.5. Пипетки мерные 5—2—1, 5—2—2, 6—2—5, 6—2—10 (ГОСТ 29927).

4.1.6. Колбы мерные 2—25—2, 2—50—2, 2—100—2, 2—200—2 и 2—1000—2 (ГОСТ 1770).

Допускается использование иных средств измерений с метрологическими характеристиками не хуже указанных выше.

4.2. Вспомогательные устройства и материалы

4.2.1. Насос водоструйный по ГОСТ 25336 или насос Комовского

4.2.2. Стаканы П-1-50 ТС ГОСТ 23363

4.2.3. Стаканчики для взвешивания СВ-14/8 ГОСТ 25336

4.2.4. Колбы конические вместимостью 100 см^3 ГОСТ 25336

4.2.5. Плитка электрическая ГОСТ 14419

4.2.6. Синтетическое моющее средство (СМС) для мытья лабораторной посуды (2 г СМС растворить 1000 см^3 воды).

4.3. Реактивы

4.3.1. Кислота азотная особой чистоты или	ГОСТ 11125
кислота азотная (d = 1,40 г/см^3)	ГОСТ 4461
Допускается применять кислоты марки х. ч., если массовая доля определяемых элементов в ней не превышает 0,0001 млн$^{-1}$ (мг/кг)	
4.3.2. Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
4.3.3. Вода бидистиллированная	
4.3.4. Никель (II) азотно-кислый, 6-ти водный, ч. д. а	ГОСТ 4055
4.3.5. Палладий металлический, порошок, 99,94 % чистоты	ГОСТ 14863

Допускается использование реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

5. Требования безопасности

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

5.2. Помещение, в котором проводят измерения, должно быть оборудовано общей проточно-вытяжной вентиляцией.

5.3. Над модулем атомизатора спектрометра должен быть установлен вытяжной зонт согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации ГКНЖ 15.00.000 ТО п. 8.5.

5.4. Не допускается эксплуатация спектрометра без заземления, а также использование для заземления нулевой фазы электропитания.

5.5. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.2.007.

5.6. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

5.8. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.686—98 «Пре-

дельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

5.9. При эксплуатации сжатых газов следует соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБ 10—115—96), Госгортехнадзор России, ГОСТ 12.2.085.

6. Требования к квалификации персонала

6.1. К работе на атомно-абсорбционном спектрометре допускается персонал, прошедший соответствующий курс подготовки.

6.2. К работе по подготовке проб и вспомогательных растворов допускается персонал, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие условия:

Температура окружающего воздуха	(20 ± 5) °С
Атмосферное давление, кПа	84—106 (760 ± 30) мм рт. ст.
Относительная влажность воздуха, %	65 ± 15
Напряжение питания сети, В	220 (205—230)
Частота питающей сети, Гц	50 ± 0,5

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: настройка спектрометра, приготовление растворов и градуировка спектрометра.

Всю стеклянную посуду тщательно промывают раствором азотной кислоты с концентрацией 1 моль/дм^3, а затем ополаскивают бидистиллированной водой. Допускается также использование пластмассовой посуды.

8.1. Настройка спектрометра

Включают и настраивают спектрометр «Квант Z.ЭТА» согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации. Основные инструментальные параметры определения кадмия, свинца,

мышьяка, железа и меди на спектрометре «Квант Z. ЭТА» приведены в табл. 3.

Таблица 3

Оптимальные аппаратурные параметры спектрометра «КВАНТ Z.ЭТА»

Определяемый элемент	Источник излучения	Длина волны, нм	Ток ЛПК, мА	Ширина щели монохроматора, мм
кадмий	ЛПК	228,8	5	0,5
свинец	ЛПК	283,3	10	0,25
мышьяк	ЛПК	193,7	25	0,5
железо	ЛПК	372,0	25	0,25
медь	ЛПК	324,8	25	0,25

8.2. Приготовление растворов

Для приготовления растворов используют дистиллированную или бидистиллированную воду, содержание элементов в которой не превышает концентрации, обнаруживаемой по данной методике при холостом опыте.

8.2.1. Фоновый раствор азотной кислоты с концентрацией 0,03 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 2 см³ азотной кислоты (п. 4.3.1) и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор используют для разбавления проб и приготовления градуировочных растворов.

8.2.2. Фоновый раствор палладия с концентрацией 5 мг/дм³

Навеску 1 г металлического палладия помещают в термостойкий стакан вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до полного растворения палладия. Раствор охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Концентрация палладия в приготовленном растворе равна 10 мг/см³. Фоновый раствор палладия с концентрацией 5 мг/дм³ готовят, разбавляя 0,5 см³ полученного раствора палладия до 1 дм³ дистиллированной

водой. Фоновый раствор палладия используется при разбавлении проб для определения свинца и приготовления градуировочных растворов свинца.

8.2.3. Фоновый раствор никеля с концентрацией 100 мг/дм³

Навеску 4,955 г никеля азотно-кислого помещают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 30—50 см³ фонового раствора азотной кислоты (п. 8.2.1) и растворяют при перемешивании. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, ополаскивают стакан и доводят раствор до метки фоновым раствором азотной кислоты (п. 8.2.1), получая раствор, содержащий 10 мг/см³ никеля. Фоновый раствор никеля с концентрацией 100 мг/дм³ готовят, разбавляя 10 см³ полученного раствора никеля до 1 дм³ дистиллированной водой. Фоновый раствор никеля используется при разбавлении проб для определения мышьяка и приготовлении градуировочных растворов мышьяка.

8.2.4. Стандартный раствор (А) с массовой концентрацией кадмия, свинца, мышьяка, железа, меди 10 мг/дм³

Вскрывают ампулу ГСО соответствующего элемента (п. 4.1.4) с концентрацией 1 мг/см³, выливают в сухой стакан, с помощью пипетки вместимостью 1 см³ отбирают 1 см³ раствора ГСО, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки фоновым раствором азотной кислоты (п. 8.2.1).

Срок хранения раствора 12 месяцев.

8.2.5. Стандартный раствор (Б) с массовой концентрацией кадмия, свинца, мышьяка, железа, меди 500,0 мкг/дм³

Отбирают пипеткой 5 см³ раствора А (п. 8.2.4), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и для кадмия, железа и меди доводят до метки дистиллированной водой. Стандартный раствор (Б) свинца разбавляют фоновым раствором палладия (п. 8.2.2). Стандартный раствор (Б) мышьяка разбавляют фоновым раствором никеля (п. 8.2.3).

Срок хранения 8 месяцев.

8.2.6. Стандартный раствор (В) с массовой концентрацией кадмия 10 мкг/дм³

Отбирают пипеткой 2 см³ раствора Б кадмия (п. 8.2.5), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

8.3. Градуировка спектрометра

Градуировку выполняют согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации АА спектрометра «Квант Z.ЭТА».

8.3.1. Приготовление растворов для градуировки спектрометра.

Градуировочные растворы готовят в день проведения анализа в мерных колбах вместимостью 25 см³, 50 см³ и 100 см³. Растворы в колбах доводят до метки дистиллированной водой. Градуировочные растворы свинца разбавляют фоновым раствором палладия (п. 8.2.2). Градуировочные растворы мышьяка разбавляют фоновым раствором никеля (п. 8.2.3).

8.3.2. Приготовление растворов для градуировки проводят согласно табл. 4.

Таблица 4

Приготовление градуировочных растворов для определения кадмия

Номер градуировочного раствора	Массовая концентрация кадмия в градуировочном растворе, мкг/дм³	Аликвота разбавляемого раствора, помещаемая в мерную колбу
1	0,1	1 см³ раствора В (п. 8.2.6) в 100 см³
2	0,5	5 см³ раствора В (п. 8.2.6) в 100 см³
3	1,0	10 см³ раствора В (п. 8.2.6) в 100 см³

Таблица 5

Приготовление градуировочных растворов для определения свинца

Номер градуировочного раствора	Массовая концентрация кадмия в градуировочном растворе, мкг/дм³	Аликвота разбавляемого раствора, помещаемая в мерную колбу
1	5	1 см³ раствора Б (п. 8.2.5) в 100 см³
2	25	5 см³ раствора Б (п. 8.2.5) в 100 см³
3	50	10 см³ раствора Б (п. 8.2.5) в 100 см³

Таблица 6

Приготовление градуировочных растворов для определения мышьяка

Номер градуировочного раствора	Массовая концентрация кадмия в градуировочном растворе, мкг/дм³	Аликвота разбавляемого раствора, помещаемая в мерную колбу
1	10	2 см³ раствора Б (п. 8.2.5) в 100 см³
2	25	5 см³ раствора Б (п. 8.2.5) в 100 см³
3	50	10 см³ раствора Б (п. 8.2.5) в 100 см³

Таблица 7

Приготовление градуировочных растворов для определения железа

Номер градуировочного раствора	Массовая концентрация кадмия в градуировочном растворе, мкг/дм³	Аликвота разбавляемого раствора, помещаемая в мерную колбу
1	20	2 см³ раствора Б (п. 8.2.5) в 50 см³
2	100	10 см³ раствора Б (п. 8.2.5) в 50 см³
3	200	10 см³ раствора Б (п. 8.2.5) в 25 см³

Таблица 8

Приготовление градуировочных растворов для определения меди

Номер градуировочного раствора	Массовая концентрация кадмия в градуировочном растворе, мкг/дм³	Аликвота разбавляемого раствора, помещаемая в мерную колбу
1	10	1 см³ раствора Б (п.8.2.5) в 50 см³
2	50	5 см³ раствора Б (п.8.2.5) в 50 см³
3	100	5 см³ раствора Б (п.8.2.5) в 25 см³

8.3.3. В качестве «нулевого» градуировочного раствора для кадмия, железа и меди используют дистиллированную воду, для свинца – фоновый раствор палладия (п. 8.2.2), для мышьяка – фоновый раствор никеля (п. 8.2.3).

9. Выполнение измерений

9.1. Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с нормативно-технической документацией на конкретный вид анализируемой продукции.

9.2. Проведение анализа

Используемую для анализа посуду промывают раствором СМС (п. 4.2.6), водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и тщательно промывают раствором азотной кислоты с концентрацией 1 моль/дм^3. Непосредственно перед использованием посуду ополаскивают фоновым раствором азотной кислоты (п 8.2.1).

9.2.1. Подготовка проб к анализу

9.2.1.1. Шипучие и игристые вина перед разбавлением освобождают от углекислого газа либо путем продувания воздуха в течение 3—5 мин при помощи водоструйного насоса или насоса Комовского, либо путем создания вакуума в течение 1—2 мин до исчезновения пены и появления больших пузырей на поверхности вина.

9.2.1.2. Масса навески для всех анализируемых продуктов равна 1 г.

9.2.1.3. Разбавление проб всех видов спиртных напитков (п. 9.2.1.2) при определении кадмия, железа и меди производят дистиллированной водой, свинца – фоновым раствором палладия (п. 8.2.2), мышьяка – фоновым раствором никеля (п. 8.2.3) до объемов, указанных в табл. 9.

Таблица 9

Объемы анализируемых проб после разбавления, см^3

Объект	Элемент				
	кадмий	свинец	мышьяк	железо	медь
Вино	100	20	10	100	100
Водка	100	20	10	100	100
Коньяк	100	20	10	100	100

9.2.1.4. Масса навески продукта может быть изменена. При изменении массы навески во столько же раз должен быть изменен и объем разбавления, приведенный в табл. 9.

9.2.1.5. Если измеряемая концентрация элемента в анализируемом растворе пробы превышает диапазон градуировки, то необходимо, либо разбавить анализируемый раствор в 10 раз, либо уменьшить аликвоту раствора, дозируемую в электротермический атомизатор.

9.2.2. Измерение концентрации элементов

9.2.2.1. Измерение концентрации каждого элемента в анализируемом разбавленном растворе пробы и в растворе «холостого» опыта производят согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации АА спектрометра «Квант Z.ЭТА».

9.2.2.2. Проводят не менее двух измерений концентрации металла в каждом растворе.

10. Вычисление результата анализа

Массовую долю элемента в продукте в мг/кг рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{(X - X_0) \cdot V}{P}, \text{ где} \qquad (1)$$

X – массовая концентрация элемента в анализируемом растворе, мкг/дм^3;

X_0 – массовая концентрация элемента в «холостом», мкг/дм^3;

V – конечный объём испытуемого раствора, дм^3;

P – навеска пробы, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений m_1 и m_2:

$$\overline{m} = \frac{m_1 + m_2}{2}, \qquad (2)$$

расхождение между которыми не превышает предела сходимости d:

$$| m_1 - m_2 | \le d, \text{ где} \qquad (3)$$

$d = d_{отн} \overline{m}$ /100. Значения $d_{отн}$ приведены в табл. 2.

При превышении предела сходимости измерения повторяют. При повторном превышении величины *d* выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

11. Форма представления результата анализа

Результат измерения массовой доли элемента в пробах алкогольной продукции в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$(\overline{m} \pm \Delta)$$ мг/кг, где

$\overline{m}$ – массовая доля элемента в продукте, мг/кг;

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой доли элемента ($\overline{m}$), мг/кг, при доверительной вероятности P = 0,95.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{m}}{100}$$, где (4)

δ – значение относительной погрешности измерения массовой доли элемента, приведенное в табл. 2.

Значения массовой доли элемента в пробе ($\overline{m}$) и абсолютной погрешности (Δ) должны содержать одинаковое число знаков после запятой.

12. Контроль точности измерений

Контроль точности результатов анализа проводят в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725—6—94.

Методика выполнения измерений массовой доли кадмия, свинца, мышьяка, железа и меди в алкогольной продукции методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии

Методические указания
МУК 4.1.1484—03

Редакторы Кучурова Л. С., Максакова Е. И.
Технический редактор Климова Г. И.

Подписано в печать 22.12.03

Формат 60x88/16 **Печ. л. 1,0**
Тираж 3000 экз. **Заказ 62**

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.
Отдел реализации, тел. 198-61-01

gost.e-ecolog.ru