Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1481—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2003

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1481—03

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически-активных добавках вольтамперометрическим методом: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003.—42 с.

ISBN 5—7508—0460—7

1. Разработаны: Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России (В. И. Чибураев, к. м. н. И. В. Брагина, Ю. В. Килина); Медицинским радиологическим научным центром РАМН (академик РАМН, д. м. н., профессор А. Ф. Цыб, к. х. н. Л. Л. Бозаджиев); ООО НПП «Медбиофарм» (Д. Г. Скрипник, О. Н. Побережная); ООО «Экоников-Эксперт» (к. х. н., Н. К. Зайцев, В. В. Юрицын, к. х. н. М. В. Гришечкина, Д. М. Федулов); при участии ЦГСЭН в Смоленской, Тульской областях, Республике Карелия и др.

2. Утверждены 29 июня 2003 г. и введены в действие 30 июня 2003 г. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко.

3. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 5—7508—0460—7

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

Содержание

1. Область применения 4
2. Характеристика погрешности измерений 6
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, посуда, реактивы и материалы 6
4. Принцип метода измерения 12
5. Требования безопасности 14
6. Требования к квалификации операторов 14
7. Условия выполнения измерений 15
8. Подготовка к выполнению измерений 15
9. Выполнение измерений 22
10. Обработка результатов измерений 27
11. Оформление результатов измерений 29
12. Контроль погрешности измерений 30
13. Нормативно-технические документы 34
Приложение 1. Примерные содержания йода в объектах анализа 35
Приложение 2. Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией йодид-ионов 1 000 мг/дм^3 (в отсутствии ГСО) 36
Приложение 3. Вариант 1. Электрохимические параметры выполнения измерений на ртутном электроде и типичные полярограммы 37
Приложение 4. Вариант 2. Электрохимические параметры выполнения измерений на углеродном электроде и типичные вольтамперограммы 40

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

Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1481—03

1. Область применения

1.1. Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерения (*МВИ*) массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом.

Вариант 1 – методом прямой и инверсионной переменно-токовой полярографии со стационарным ртутным электродом (электрод висящей капли – *ЭВК*);

Вариант 2 – методом постоянно-токовой инверсионной вольтамперометрии с углеродным электродом.

1.2. Объекты анализа по настоящей МВИ приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ группы объектов	Объект анализа
1	Мука, крупа, зерно и продукты их переработки. Хлеб, хлебобулочные и кондитерские изделия
2	Рыба, мясо и продукты их переработки (включая консервы), морепродукты. Яйцо. Яичный порошок
3	Твердые и пастообразные молочно-кислые продукты. Сыры, творог. Дрожжи
4	Добавки пищевые и биологически активные (БАД)
5	Молоко, жидкие молочные и кисло-молочные продукты
6	Жиры растительные и животные, масло, маргарин
7	Вода минеральная и питьевая, напитки безалкогольные и слабоалкогольные
8	Соль пищевая, йодированная

Примечание. В прилож. 1 приведены данные о содержании йода в некоторых объектах анализа, обогащенных йодом (кроме морепродуктов).

1.3. Диапазоны линейной зависимости аналитического сигнала йода в анализируемом растворе пробы в ячейке, мг/дм^3.

Вариант 1:

- от 0,1 до 50 – прямая переменно-токовая полярография;
- от 0,005 до 0,5 – инверсионная переменно-токовая полярография.

Вариант 2:

от 0,005 до 0,5.

1.4. При превышении в анализируемом растворе пробы половины верхнего предела диапазона линейной зависимости после пробоподготовки проводят последовательное разбавление пробы бидистиллированной водой с таким расчетом, чтобы в разбавленном растворе пробы концентрация йода находилась в диапазоне линейной зависимости аналитического сигнала.

В том случае, если концентрация йода в анализируемой пробе меньше нижнего предела диапазона линейной зависимости, пробу предварительно концентрируют.

1.5. Определению йода мешает присутствие в анализируемом растворе пробы органических веществ.

Органические вещества удаляют «сухой» минерализацией в соответствии с п. 8.2.

2. Характеристика погрешности измерений

2.1. Границы допускаемой относительной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) концентраций йода по данной методике приведены в табл. 2.

Таблица 2

Диапазоны измеряемой концентрации в анализируемом растворе пробы, мкг/дм^3	Характеристика погрешности и ее составляющих		
	границы относительной погрешности ($P = 0,95$) $\pm\delta$, %	относительное среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности $\sigma(\delta)$, %	границы неисключенной систематической составляющей погрешности ($P = 0,95$) $\pm\delta_c$, %
Вариант 1			
от 0,005 до 10 вкл.	40	12	12
св. 10 до $5 \cdot 10^2$	20	10	10
Вариант 2			
от 0,004 до 0,015 вкл.	30	13	11
св.0,015 до 0,5	25	11	11

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, посуда, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

3.1.1. Средства измерений, общие для вариантов 1 и 2

Вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА» в комплекте с IBM совместимым компьютером — ТУ 4215—003—41541647

Электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный ЭВЛ 1М3.1 — ТУ 25.052181

Электрод платиновый лабораторный ЭПВ-1 — ТУ 25—05 (IE2.840.518)

Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности — ГОСТ 24104

Меры массы Г-2-210	ГОСТ 7328
Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1 000-2	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные лабораторные с носиком 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 25 $см^3$	ГОСТ 29227
Пипетки мерные 2-2-1, 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20, 2-2-25	ГОСТ 29169
Пробирки мерные исполнения 1 (центрифужные), вместимостью 10, 20 $см^3$	ГОСТ 1770
Пробирки мерные лабораторные исполнения 2 (со шлифами), вместимостью 10, 20 $см^3$	ГОСТ 1770
Государственный стандартный образец (ГСО) состава водных растворов йодид-ионов (Массовая концентрация йодид-ионов 1 000 $мг/дм^3$. Относительная погрешность аттестованного значения стандартного образца не превосходит 1,0 % для доверительной вероятности 0,95)	ГСО 6086

3.1.2. Средства измерений для варианта 1

Стационарный электрод (электрод висящей капли)	ТУ 5.5519.005

3.1.3. Средства измерений для варианта 2

Углеродный электрод	КТЖГ. 414324.003
pH-метр-иономер «Эксперт-001»	ТУ 4215—001—52722949
Электрод стеклянный комбинированный ЭСК 10601/7	ТУ 4215—004—35918409

Примечание. Допускается использование других средств измерений с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

3.2. Вспомогательное оборудование, общее для вариантов 1 и 2

Электропечь камерная лабораторная или муфельная печь с погрешностью поддержания температуры ±25 °С в интервале от 150 до 600 °С	ТУ 16—531.704

Электрошкаф сушильный лабораторный с погрешностью поддержания температуры ± 2,5 °С в интервале от 50 до 350 °С	ТУ 16-531.639
Холодильник бытовой	ГОСТ 16317
Центрифуга лабораторная ОПН-8 (не менее 1 500 об./мин)	ТУ 5.375—4261
Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды (кварцевый или стеклянный)	ТУ 25—11.1592
Мешалка магнитная типа УММ 5 с перемешивающим стержнем, управляемая от вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА»	КТЖГ.418434.001
Электроплитка с закрытой спиралью	ГОСТ 14919
Баня водяная	ТУ 64—1.2850
Холодильник обратный, тип ХПТ-1-200-14/23	ГОСТ 25336
Стаканы стеклянные лабораторные с носиком и без носика, вместимостью 50, 100, 150, 250 $см^3$	ГОСТ 25336
Стаканы лабораторные термостойкие, вместимостью 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336
Колба плоскодонная ПКШ, вместимостью 750 $см^3$	ГОСТ 10394
Колба круглодонная К-1-50-1 4/23, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
Чашки выпаривательные фарфоровые, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9147
Ступки и пестики фарфоровые	ГОСТ 9147
Бутыли полиэтиленовые светонепроницаемые для хранения реактивов, вместимостью от 150 до 500 $см^3$	ТУ 6—19—45
Воронки типа В (лабораторные)	ГОСТ 25336
Микроизмельчитель ткани РТ-2	ТУ 64—1—1505
Щипцы тигельные ЩТ	ТУ 64—1.973
Насос для мерных пипеток «Bio Mark» или резиновая груша	
Штатив лабораторный ШЛ-96	5М4.110.001 ЭТ

Примечание. Применяемые средства измерений и вспомогательное оборудование должны быть исправны и иметь техническую документацию. Средства измерений должны быть поверены в соответствии с ПР 50.2.006, вспомогательное оборудование – аттестовано в соответствии с ГОСТ Р 8.568—97.

3.3. Реактивы и материалы

3.3.1. Реактивы и материалы, общие для вариантов 1 и 2

Калий йодистый, ч. д. а. (содержание KI не менее 99,99 %) – в отсутствии ГСО	ГОСТ 4232
Калий азотнокислый, х. ч.	ГОСТ 4217
Калий гидроокись, ч. д. а.	ГОСТ 1439
Кислота азотная, ос. ч.	ГОСТ 11125
Калий хлористый, х. ч.	ГОСТ 4234
Вода бидистиллированная	
Фильтры обеззоленные	ТУ 6—09—1678
Бумага индикаторная универсальная	ПНД 50—975
Кислота серная, ч. д. а.	ГОСТ 4204
Бумага фильтровальная лабораторная	ГОСТ 12026

3.3.2. Реактивы и материалы для варианта 1

Кислота аскорбиновая, фармакопейная	ФСП 420002—0359
Ртуть металлическая, марка Р1	ГОСТ 4658
Спирт этиловый высшей очистки (для подготовки рабочего электрода)	ГОСТ 18300

3.3.3. Реактивы и материалы для варианта 2

Калий бромистый, ч. д. а.	ГОСТ 4160
Четвертичное аммониевое основание, ч. д. а.	КТЖГ. 414324.003

Примечание 1. Допускается использование реактивов более высокой квалификации.

Примечание 2. Бидистиллированную воду получают путем повторной перегонки дистиллированной воды в бидистилляторе или лабораторной установке для перегонки воды, выполненной из кварца или стекла.

3.4. Приготовление растворов, общих для вариантов 1 и 2

Все растворы (кроме п. 3.4.4) готовят при температуре (20 ± 5) °С, используя только бидистиллированную воду (далее по тексту – *вода*).

3.4.1. Градуировочные растворы йодистого калия

В случае приготовления градуировочных растворов из калия йодистого (п. 3.3.1) основной раствор с массовой концентрацией йодид-ионов 1 000 мг/дм^3 готовят согласно прилож. 2. Далее по п. п. 3.4.1.1—3.4.1.4.

3.4.1.1. Калий йодистый, градуировочный раствор с массовой концентрацией йодид-ионов 100 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят пипеткой 5 см^3 раствора ГСО 6086. Доводят объем раствора в колбе до метки водой и перемешивают. Погрешность приготовления раствора не более 1,5 %. Срок хранения – 2 месяца.

3.4.1.2. Калий йодистый, градуировочный раствор с массовой концентрацией йодид-ионов 10,0 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят пипеткой 10 см^3 раствора йодид-ионов с концентрацией 100 мг/дм^3 (п. 3.4.1.1). Доводят объем раствора в колбе до метки водой и перемешивают. Погрешность приготовления раствора не более 1,8 %. Срок хранения – 2 недели.

3.4.1.3. Калий йодистый, градуировочный раствор с массовой концентрацией йодид-ионов 1,00 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят пипеткой 10 см^3 раствора йодид-ионов с концентрацией 10,0 мг/дм^3 (п. 3.4.1.2). Доводят объем раствора в колбе до метки водой и перемешивают. Погрешность приготовления раствора не более 2,0 %. Раствор готовят непосредственно перед анализом.

3.4.1.4. Калий йодистый, градуировочный раствор с массовой концентрацией йодид-ионов 0,100 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят пипеткой 10 см^3 раствора йодид-ионов с концентрацией 1,00 мг/дм^3 (п. 3.4.1.3). Доводят объем раствора в колбе до метки водой и перемешивают. Погрешность приготовления раствора не более 2,3 %. Раствор готовят непосредственно перед анализом.

3.4.2. Калий азотнокислый, 0,5 М раствор

Навеску калия азотнокислого массой (50,5 ± 0,1) г переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и добавляют 200—500 $см^3$ воды. Доводят объем раствора в колбе до метки водой. Срок хранения – 6 месяцев.

3.4.3. Калия гидроокись, 1 М раствор

Навеску калия гидроокиси массой (28,0 ± 0,1) г небольшими порциями переносят в термостойкий стакан вместимостью 1 000 $см^3$, содержащий 200—300 $см^3$ воды, и растворяют при постоянном перемешивании раствора стеклянной палочкой. После охлаждения до комнатной температуры раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объем раствора в колбе до метки водой. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения – 6 месяцев.

3.4.4. Калий хлористый, насыщенный раствор

Навеску хлористого калия массой (175,0 ± 0,1) г растворяют при нагревании до температуры t = 50—80 °С в 500 $см^3$ воды. Горячий раствор фильтруют через бумажный фильтр в коническую колбу и хранят в контакте с выпавшими при охлаждении кристаллами. Срок хранения – 6 месяцев.

3.5. Приготовление растворов для варианта 1

3.5.1. Кислота аскорбиновая, раствор 25 г/$дм^3$

Навеску аскорбиновой кислоты массой (2,5 ± 0,1) г переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и добавляют 30—50 $см^3$ воды. Доводят объем раствора в колбе до метки водой и перемешивают. Раствор готовится в день измерения.

3.5.2. Кислота серная, 1,5 М раствор

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ вносят 250—300 $см^3$ воды. Затем к воде осторожно приливают пипеткой 43,3 $см^3$ концентрированной серной кислоты (95 % H_2SO_4). Содержимое колбы тщательно перемешивают и доводят раствор до метки водой. Срок хранения – 6 месяцев.

Внимание! *Нельзя наливать концентрированную кислоту в пустую колбу и приливать к концентрированной кислоте воду.*

3.6. Приготовление растворов для варианта 2

3.6.1. Кислота серная, 1 М раствор

100—150 см^3 воды вносят цилиндром в мерную колбу, вместимостью 250 см^3. Затем к воде осторожно приливают пипеткой 13,3 см^3 концентрированной серной кислоты (95 % H_2SO_4). Содержимое колбы тщательно перемешивают и доводят раствор до метки водой. Срок хранения – 6 месяцев.

Внимание! *Техника безопасности при работе с серной кислотой по п. 3.5.2.*

3.6.2. Калий бромистый, 0,1 М раствор

Навеску калия бромистого массой (1,20 ± 0,05) г переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют 20—50 см^3 воды. Доводят объем раствора в колбе до метки водой и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц.

3.6.3. Четвертичное аммониевое основание

Навеску четвертичного аммониевого основания массой (0,185 ± 0,005) г переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и добавляют 20—50 см^3 воды. Доводят объем раствора в колбе до метки водой и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц.

4. Принцип метода измерения

4.1. Вариант 1. Метод измерения на стационарном ртутном электроде (ЭВК)

Метод основан на применении прямой переменно-токовой полярографии (при концентрации йода в электрохимической ячейке в диапазоне от 1,0 до 500 мг/дм^3) и инверсионной переменно-токовой полярографии (при концентрации йода в электрохимической ячейке в диапазоне от 0,005 до 2,0 мг/дм^3) по 3-электродной схеме измерения аналитического сигнала на стационарном ртутном электроде (в виде висящей ртутной капли) в предварительно подготовленных пробах.

В основе метода инверсионной переменно-токовой полярографии лежит предварительное накопление ионов йода на поверхности капли ртути с образованием нерастворимой соли Hg_2I_2 с последующим электрохимическим восстановлением иона ртути (1+) до метал-

лической ртути и определение величины тока ($i_к$) восстановления, имеющего вид пика на вольтамперограмме:

$$Hg_2I_2 + 2e \rightarrow 2I^- + 2Hg^0$$

Потенциал пика имеет значение минус 200 ± 100 мВ.

Площадь пика пропорциональна концентрации ионов йода (-I) в растворе.

Анализ проводят по методу добавки стандартного раствора йода (J).

Измерение массовой концентрации йода в пробах проводят после минерализации пробы и перевода всех видов ионов йода в йодид-ион (J).

Параметры электрохимического измерения йода на стационарном ртутном электроде приведены в прилож. 3 (табл. 1, 2).

Типичные полярограммы приведены в прилож. 3 (рис. 1 – метод прямой переменно-токовой полярографии в диапазоне от 1,0 до 50 мг/дм^3; рис. 2 – метод инверсионной переменно-токовой полярографии в диапазоне от 0,005 до 0,2 мг/дм^3).

4.2. Вариант 2. Метод измерения на углеродном электроде

Измерения массовой концентрации йода выполняют методом инверсионной катодной вольтамперометрии в постоянно-токовом режиме по 3-электродной схеме. Принцип определения йода основан на электрохимическом окислении йодид-ионов до молекулярного йода (уравнение 1), осаждении (в присутствии бромид-ионов и четвертичного аммонистого основания) малорастворимого комплексного соединения, включающего в свой состав молекулу йода (уравнение 2), на поверхности рабочего углеродного электрода с последующим электрохимическим растворением осадка (уравнение 3):

$$2I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2 \qquad (1)$$

$$I_2 + Br^- \rightarrow I_2Br^- \qquad (2)$$

$$I_2Br^- + R \rightarrow R[I_2Br]\downarrow \qquad (3)$$

$$R[I_2Br] + 2\bar{e} \rightarrow R + 2I^- + Br^- \qquad (4)$$

Измеряя величину катодного тока, протекающего при растворении осадка, рассчитывают исходную концентрацию йода в растворе.

Потенциал максимума катодного тока (пика) находится в области (200—400) мВ. Его расположение зависит от химического состава пробы и содержания в ней йода. Так, например, потенциал пика в анализируемом растворе пробы, приготовленной из йодированной поваренной пищевой соли, имеет значение (100 ± 10) мВ и сдвигается до (140 ± 10) мВ после внесения добавки. Потенциал пика в анализируемом растворе проб молока, хлеба имеет значение (350 ± 50) мВ.

Пропорциональность площади пика концентрации йода в растворе сохраняется в интервале концентраций йода от 0,004 до 0,5 мг/дм^3.

Анализ проводят по методу добавки градуировочного раствора йодид-ионов, которые в стехиометрическом соотношении электрохимически окисляются до молекул йода (уравнение 1), концентрацию которого измеряют с использованием реакций (2) и (3).

Измерение массовой концентрации йода проводят после минерализации пробы и перевода йода из всех степеней окисления в йодид-ионы (степень окисления – 1).

5. Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации йода необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, санитарные правила при работе с ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением (№ 4607 от 4.04.88. М., 1988), а также требования, изложенные в технической документации на вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА». Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и ППБ—01—93 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005—88.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, прошедшие соответствующую подготовку, имеющие опыт работы в химической лаборатории и навыки работы с персональным компьютером.

7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	от 5 до 30 °С
относительная влажность воздуха	не более 90 % при 25 °С
атмосферное давление	от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм. рт. ст.)
напряжение в сети	(220 ± 10) В
частота переменного тока	(50 ± 1) Гц

8. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены работы в соответствии с табл. 3.

Таблица 3

Необходимые операции по подготовке к выполнению измерений

№ п/п	Вариант 1 (ртутный электрод)	Вариант 2 (углеродный электрод)
1	отбор пробы (п. 8.1)	
2	минерализация пробы (п.п. 8.2.1—8.2.3)	
3	подготовка контрольной пробы (п. 8.2.4)	
4	подготовка электродов и анализатора «Экотест-ВА» к работе, сборка электрохимической ячейки (п. 8.3)	
5	запуск программы выполнения измерений (п. 8.4)	
6	–	приготовление фонового раствора (п. 8.5)
7	–	тестирование и подготовка рабочего электрода (п. 8.6)

Примечание. Если при подготовке пробы требуется вода, то применяют только бидистиллированную воду (далее по тексту – вода)

8.1. Отбор и хранение проб

Пробы пищевого сырья и продуктов отбирают в соответствии с нормативными документами (НД) на данный вид сырья, продукта или напитка. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме.

8.2. Минерализация пробы

Внимание! *В ходе минерализации следует учитывать требования НД для данного вида сырья, продукта или напитка к расчету массовой концентрации йода (на сухой остаток, на единицу массы или объема).*

8.2.1. «Сухая» минерализация проб твердых, пастообразных пищевых продуктов и продовольственного сырья, пищевых и биологически-активных добавок

Примечание. При расчете массовой концентрации йода на сухой остаток пробу (например, хлеб и др.) следует предварительно нарезать на кусочки, высушить в сушильном шкафу и размолоть. Условия – в соответствии с НД для данного вида продукта или сырья.

8.2.1.1. Прокаливают фарфоровую чашку (тигель) в муфельной печи при температуре ~ 600 °С в течение 3–4 ч и затем охлаждают ее до комнатной температуры.

8.2.1.2. Навеску пробы (твердую или пастообразную) массой m = 1,00—5,00 (± 0,01) г в зависимости от предполагаемого содержания помещают в чашку (тигель), добавляют пипеткой 10,0 см^3 1 М раствора калия гидроокиси (п. 3.4.3) и 1,0—5,0 см^3 воды (количество воды должно быть достаточным для смачивания всей навески). Пробу оставляют на промежуток времени, необходимый для набухания данного объекта анализа (например, хлеб 1—2 ч, сыр – 6—10 ч).

8.2.1.3. Тигель с пробой помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре 100 °С (до сухого состояния пробы), а затем в течение 1 ч при температуре 150—200 °С.

8.2.1.4. Тигель с пробой переносят на электроплитку и нагревают при максимальной мощности нагрева. Проба прокаливается до прекращения выделения паров.

8.2.1.5. Тигель с пробой переносят в разогретую муфельную печь и проводят минерализацию (прокаливание) пробы при температуре (550 ± 50) °С в течение 2—4 ч.

8.2.1.6. Минерализация считается полной, если образовавшаяся после минерализации (п. 8.2.1.5) зола имеет белый или серый цвет.

8.2.1.7. Если образовавшаяся зола имеет черные вкрапления (что свидетельствует о неполной минерализации), то к охлажденной до комнатной температуры пробе (п. 8.2.1.5) добавляют пипеткой

1,0 см^3 0,5 М раствора калия азотнокислого (п. 3.4.2). Вновь помещают тигель с пробой в сушильный шкаф и выдерживают в течение 30 мин при температуре 150 °С.

8.2.1.8. Тигель с пробой переносят в муфельную печь и прокаливают в течение 30 мин при температуре (550 ± 50) °С.

8.2.1.9. При необходимости операции по п. п. 8.2.1.7—8.2.1.8 повторяют (3—4 раза) до полной минерализации пробы и образования золы белого или серого цвета.

8.2.1.10. Тигель охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят полученную золу в центрифужную пробирку вместимостью 10,0 см^3, смывая ее 4—5 порциями (по 1—1,5 см^3) горячей дистиллированной воды. Суспензию (или раствор) в центрифужной пробирке охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют до получения нейтральной или слабокислой реакции (pH 4—6), добавляя по каплям концентрированную серную кислоту (п. 3.3.1), тщательно перемешивают и контролируют pH среды по индикаторной бумаге. Доводят уровень жидкости в пробирке до метки водой, получая конечный объем раствора V_t = 10 см^3. Проводят центрифугирование полученной суспензии (раствора) в течение 20 мин при скорости вращения 1 500 об./мин.

Примечание. Для увеличения концентрации йода в анализируемом растворе пробы допускается объединять две пробы одного и того же объекта анализа, подготовленные по п. п. 8.2.1.1—8.2.1.9 и готовить раствор по п. 8.2.1.10 из объединенной пробы.

Внимание! *После нейтрализации (п. 8.2.1.10) пробу следует проанализировать в течение рабочего дня. Если невозможно провести измерения в течение 8 ч после нейтрализации пробу после проведения минерализации (п. 8.2.1.6 или п. 8.2.1.9) следует хранить в сухом виде.*

8.2.2. «Сухая» минерализация проб жидких пищевых продуктов и продовольственного сырья, напитков (безалкогольных, воды минеральной)

Из проб газированных напитков предварительно удаляют **двуокись** углерода по ГОСТ 26929.

8.2.2.1. Прокаливают фарфоровую чашку в муфельной печи при температуре ~600 °С в течение 3—4 ч и затем охлаждают ее до комнатной температуры.

8.2.2.2. В фарфоровый тигель или чашку вносят пипеткой 10,0 $см^3$ жидкой пробы (m) (или 50,0 $см^3$ питьевой воды) и добавляют к пробе пипеткой 5,0 $см^3$ 1 М раствора калия гидроокиси (п. 3.4.3).

8.2.2.3. Помещают чашку на водяную баню и выпаривают пробу досуха (пробу питьевой воды упаривают порциями по 5 $см^3$).

8.2.2.4. Повторяют операции по п. п. 8.2.1.3—8.2.1.10.

Примечание. Если НД на данные объекты предусматривает определение массовой концентрации йода в пересчете на сухой остаток в жидкости, то следует взвесить пустую чашку после выполнения операции по п. 8.2.2.1 и чашку с пробой после выполнения п. 8.2.1.3. Рассчитывают массу сухого остатка как разницу этих навесок.

8.2.3. Холостая проба

В качестве холостой пробы вместо пробы пищевого сырья, продуктов и напитков используют навески воды той же самой массы m. Пробоподготовку холостой пробы проводят, выполняя операции по п.п. 8.2.1—8.2.3.

Примечание. Ввиду отсутствия твердого объекта анализа в пробе исключается процедура выдержки для набухания пробы в п. 8.2.1.2 и сушки по п. 8.2.1.3.

Рекомендуется проводить измерения контрольной пробы при поступлении новых партий реактивов, используемых при пробоподготовке реальных проб образцов.

8.3. Подготовка электродов и анализатора «Экотест-ВА» к работе, сборка электрохимической ячейки

8.3.1. Подготовка электродов

8.3.1.1. Электроды, общие для вариантов 1 и 2.

Электрод сравнения заполняют насыщенным раствором хлористого калия и готовят к работе согласно паспорту или «Руководству по эксплуатации» на электрод. Перед измерением электрод три раза ополаскивают бидистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой. Между измерениями электрод хранят в насыщенном растворе хлористого калия.

Вспомогательный платиновый электрод ополаскивают бидистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой. Между измерениями хранят в воздушно-сухом виде.

8.3.1.2. Подготовка рабочего электрода для варианта 1.

Перед первым применением стационарный ртутный электрод промывают азотной кислотой и спиртом. Затем высушивают при комнатной температуре. Капилляр электрода заполняют ртутью, чтобы не было пузырьков воздуха. Укрепляют электрод в штативе, визуально проверяют герметичность и целость ртутного столбика в капилляре.

Между измерениями незаполненный электрод хранят в воздушно-сухом виде. Капилляр закрывают специальным колпачком. Заполненный ртутью электрод хранят капилляром вверх.

8.3.1.3. Подготовка рабочего электрода для варианта 2.

Перед измерением углеродный электрод готовят по п. 8.6.

8.3.2. Подготовка анализатора «Экотест-ВА»

Подключение анализатора к персональному компьютеру (ПК), установление программного обеспечения проводится в соответствии с «Руководством по эксплуатации» на анализатор и описанием программы «ВА-95».

8.3.3. Сборка электрохимической ячейки

Разъемы электродов подключают к соответствующим разъемам на передней панели анализатора по трехэлектродной схеме измерения аналитического сигнала. Электроды закрепляют в штатив. Разъем магнитной мешалки УММ соединяют с соответствующим разъемом анализатора «Экотест-ВА».

Стеклянный стакан вместимостью 50 $см^3$ помещают на магнитную мешалку УММ и устанавливают на мешалке среднюю скорость вращения. В стакан опускают перемешивающий стержень в тефлоновой оболочке.

8.4. Запуск программы выполнения измерений на анализаторе «Экотест-ВА»

Перед работой следует внимательно ознакомиться с описанием программы и внимательно изучить инструкцию «ВА-95».

8.4.1. Следуя инструкции «Экотест-ВА»-базовая версия», прилагаемой к анализатору на дискете 3,5′, инсталлируют программу «Экотест-ВА» на жесткий диск ПК.

8.4.2. Запуск программы «Экотест-ВА» осуществляется двойным нажатием курсора «мышки» на ярлык программы на «Рабочем столе» ПК.

8.4.3. Следуя инструкции «ВА-95», проверяют связь анализатора «Экотест-ВА» с ПК и создают «Базу данных» для автоматической записи в нее вольтамперограмм.

8.4.4. В зависимости от варианта методики и концентрации йода в анализируемом растворе пробы в подпункте «Йод» пункта «Методика» выбирают методику выполнения измерений в соответствии с табл. 4. При этом в окне «Параметры измерения» автоматически будут внесены значения параметров электрохимического измерения. В окне «Вычисление» автоматически установится метод расчета концентрации «С одной добавкой».

Таблица 4

Вариант методики	Концентрация йода в анализируемом растворе пробы в ячейке	Название программы выполнения измерений	Параметры измерения
Вариант 1	от 0,1 до 50 мг/дм^3	Hg прямая	прилож. 3 табл. 1
Вариант 1	от 0,005 до 0,1 мг/дм^3	Hg инверсионная	прилож. 3 табл. 2
Вариант 2	от 0,004 до 0,5 мг/дм^3	Безртутный вариант	прилож. 4 табл. 1

8.5. Приготовление фонового раствора (вариант 2)

Внимание! *Фоновый раствор готовят непосредственно перед выполнением измерений.*

В колбу вместимостью 25 см^3 последовательно вносят пипетками 0,5 см^3 раствора четвертичного аммониевого основания (п. 3.6.3), 2,5 см^3 1 М раствора серной кислоты (п. 3.6.1), 1 см^3 раствора калия бромистого (п. 3.6.2). Доводят объем раствора в колбе до метки водой и перемешивают.

Регистрация вольтамперограммы фонового раствора выполняются по п. 9.2.1.

. Тестирование углеродного электрода и подготовка поверхности электрода к измерениям (вариант 2)

Тестирование рабочего электрода и подготовка поверхности электрода проводится оператором перед началом измерений каждой пробы.

8.6.1. Тестирование рабочего электрода

Фоновый раствор (п. 8.5) переносят в стеклянный стакан электрохимической ячейки (п. 8.3.3) и погружают в него электроды. Активизацией кнопки «Старт» запускают процесс измерений. По окончании измерения на экране монитора ПК будет выведена вольтамперограмма фонового раствора.

Типичные вольтамперограммы фонового раствора, зарегистрированные на различных поверхностях рабочего электрода, приведены в прилож. 4 (рис. 2).

Критерий подготовленной к измерениям поверхности рабочего электрода

Рабочий углеродный электрод считают готовым к использованию, если вольтамперограмма фонового раствора практически горизонтальна в диапазоне от 0 до 600 мВ и не имеет пилообразных шумов (кривые № 2, рис. 2 прилож. 4).

При наличии наклона вольтамперограммы или пилообразных шумов (кривые № 1, рис. 2 прилож. 4) следует вновь провести шлифовку поверхности электрода согласно указаниям «Руководства по эксплуатации» на электрод и повторить операцию тестирования. Рекомендуется также перед началом измерений проводить активацию поверхности электрода.

8.6.2. Активация поверхности рабочего электрода

В стеклянный стакан электрохимической ячейки вносят пипеткой 2,0—2,5 $см^3$ 1 М раствора серной кислоты (3.6.1) и добавляют воду до уровня метки, получая объем 25 $см^3$. Погружают в раствор электроды.

В меню «Методики» выбирают пункт «Йод», затем «Активация». При этом в окно «Параметры измерения» автоматически будут внесены значения параметров электрохимической активации в соответствии с табл. 2 прилож. 4. Активизацией кнопки «Старт» запускают процесс измерений.

По окончании активации вновь тестируют рабочий электрод по п. 8.6.1. Если вольтамперограмма фонового раствора соответствует критерию п. 8.6.1, то приступают к выполнению измерений по п. 9.2.1. В противном случае следует продолжить подготовку поверхности рабочего электрода, согласно п. п. 8.3.1.3, 8.6.1 и 8.6.2.

9. Выполнение измерений

Внимание! *Для обеспечения воспроизводимости измерений (варианты 1 и 2) должны соблюдаться следующие условия:*

- одинаковые для всех измерений габаритные размеры сменных стеклянных стаканов (желательно использование изделий одной партии посуды) в электрохимической ячейке;
- одинаковая для всех измерений скорость вращения мешалки;
- одна и та же поверхность рабочего электрода при измерении одной пробы (фоновый раствор, раствор пробы и раствор пробы с добавкой).

9.1. Выполнение измерений на ртутном электроде (вариант 1)

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: регистрация и обработка полярограмм фонового раствора, анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавкой градуировочного раствора йодид-ионов.

Одновременно анализируют не менее двух параллельных проб.

Регистрацию полярограмм контрольной пробы, анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавкой проводят при одинаковых параметрах чувствительности анализатора (шкалы измерения тока), скорости развертки потенциала и скорости вращения магнитной мешалки. Продолжительность накопления, скорость развертки потенциала и шкалу измерения тока выбирают таким образом, чтобы высота аналитического сигнала определяемого компонента в анализируемом растворе пробы составляла не менее 5 и не более 40 % от верхнего значения тока.

Внимание! *Для получения стабильных результатов рекомендуется перед проведением измерений удалять из раствора растворенный кислород путем продува инертного газа (аргон или азот).*

9.1.1. Регистрация полярограммы фонового раствора

В электрохимическую ячейку вносят 20 $см^3$ 1,5 М раствора серной кислоты (п. 3.4.7) и 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Затем в ячейку вносят от 0,1 до 1,0 $см^3$ (в зависимости от ожидаемой концентрации йода) анализируемого раствора полученного по п. 8.2.1.10.

На рабочем электроде получают ртутную каплю фиксированного размера. Для этого поворотом барабана электрода подают ртуть до торца капилляра. Затем барабан поворачивают до образования полусферической капли на торце капилляра. Эта висящая капля используется в качестве рабочего электрода при измерении фонового раствора, анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавкой. После проведения всех измерений капля обновляется.

В пункте «Тип измерения» устанавливают «фон».

Активируют кнопку «Старт» для начала измерений.

9.1.2. Обработка полярограммы фонового раствора

После окончания измерения полярограмма будет выведена на экран. В таблице окна «Вычисление» появится строка с нулевым значением площади пика йода в фоновом растворе (фон). При больших помехах изменяют параметр «фильтр», установив большее число, и повторяют измерение.

Проводят настройку реперов и вычисление площади пика иода в соответствии с описанием к программе.

Площадь пика йода в фоновом растворе будет внесена в строке «Фон» в таблицу «Вычисление».

Повторяют измерение и обработку полярограммы фонового раствора до тех пор, пока относительная разность высот пиков в двух последних полярограммах не будет превышать 8—10 %.

9.1.3. Регистрация полярограммы анализируемого раствора пробы

В электрохимическую ячейку добавляют еще от 0,1 до 1,0 $см^3$ анализируемого раствора (в зависимости от предполагаемого содержания йода).

В пункте «Тип измерения» устанавливают «Проба».

Активируют кнопку «Старт» для начала измерений.

В случае незначительного превышения сигнала пробы над фоновым сигналом допускается увеличение количества пробы вносимой в ячейку (2,3 мл).

9.1.4. Обработка полярограммы анализируемого раствора пробы

По окончании регистрации полярограммы, ее обрабатывают аналогично п. 9.1.2.

Площадь пика йода в анализируемом растворе пробы будет внесена в строке «Проба» в таблицу «Вычисление».

Расхождения между последовательными результатами измерения полярограмм должны соответствовать п. 9.1.2.

9.1.5. Регистрация полярограммы анализируемого раствора пробы с добавкой градуировочного раствора йодид-ионов

В ячейку с анализируемым раствором пробы вносят пипеткой добавку градуировочного раствора йодид-ионов. Объем добавки должен быть таким, чтобы высота пика после внесения добавки увеличивалась в 1,2—1,6 раза. Общий объем добавленного стандартного раствора не должен превышать 5 % от исходного объема раствора в ячейке.

В пункте «Тип измерения» устанавливают «Добавка 1».

Активируют кнопку «Старт» для начала измерений.

9.1.6. Обработка полярограммы анализируемого раствора пробы с добавкой

По окончании регистрации полярограммы, ее обрабатывают аналогично п. 9.1.2.

Площадь пика йода в анализируемом растворе пробы с добавкой будет внесена в строке «Добавка 1» в таблицу «Вычисление».

9.1.7. Измерение контрольной пробы

Анализируемый раствор контрольной пробы готовят по п. 9.1.3. Выполнение измерений фонового раствора, анализируемого раствора контрольной пробы и раствора контрольной пробы с добавкой по п. п. 9.1.1, 9.1.3, 9.1.5. Обработка полярограмм по п. п. 9.1.2, 9.1.4, 9.1.6.

9.2. Выполнение измерений на углеродном электроде (вариант 2)

9.2.1. Регистрация вольтамперограммы фонового раствора

Фоновый раствор, приготовленный по п. 8.5, переносят в стеклянный стакан электрохимической ячейки (*п. 8.3.3*) и погружают в него электроды.

В пункте «Тип измерения» ПК устанавливают пункт «Фон» и запускают процесс измерений активизацией кнопки «Старт». По окончанию измерения на экране монитора будет выведена вольтамперограмма фонового раствора. При соблюдении требований по квалификации реактивов и использовании чистой посуды, пипеток и электродов пик йода в фоновом растворе должен отсутствовать. В этом случае переходят к регистрации вольтамперограммы анализируемого раствора пробы.

9.2.2. Приготовление анализируемого раствора пробы и регистрация вольтамперограммы анализируемого раствора пробы

Анализируемый раствор пробы готовят непосредственно перед измерением по п. п. 9.2.2.1—9.2.2.3.

9.2.2.1. Пробы твердых, пастообразных, жидких пищевых продуктов и продовольственного сырья, пищевых и биологически-активных добавок после минерализации по п. п. 8.2.1—8.2.2 (кроме напитков безалкогольных и минеральной воды)

Примечание. Для увеличения концентрации йода в анализируемом растворе пробы допускается объединять 2 пробы, подготовленные по п. п. 8.2.1—8.2.2.

9.2.2.1.1. В зависимости от концентрации йода в пробе в стакан электрохимической ячейки с фоновым раствором (п. 8.3.3), вносят от 0,1 до 2,0 см^3 раствора пробы (V_p), из общего объема V_p, полученного после минерализации по п. п. 8.2.1, 8.2.2.

В пункте «Тип измерений» ПК устанавливают «Проба» и запускают процесс измерений активизацией кнопки «Старт». По окончании измерения на экране монитора ПК будет выведена вольтамперограмма анализируемого раствора (см. рис. 1 прилож. 4).

Если регистрируемый пик йода превышает 0,25 мкА, то переходят к выполнению операций по п. 9.2.2.1.6.

9.2.2.1.2. Если регистрируемый при этом сигнал йода менее 0,25 мкА, то рекомендуется увеличить время накопления в соответ-

ствии с табл. 1 прилож. 4 или приготовить новый анализируемый раствор по п. п. 9.2.2.1.3—9.2.2.1.4.

9.2.2.1.3. В колбу вместимостью 25 $см^3$ вносят пипетками 0,5 $см^3$ раствора четвертичного аммониевого основания (п. 3.6.3), 2,5 $см^3$ 1 М раствора серной кислоты (п. 3.6.1), 1,0 $см^3$ раствора калия бромистого (п. 3.6.2), от 2,0 до 5,0 $см^3$ пробы (V_p), приготовленной общим объемом (V_t) после минерализации по п. п. 8.2.1—8.2.2. Доводят объем раствора в колбе до метки водой ($V = 25$ $см^3$), перемешивают и переносят в стакан электрохимической ячейки.

9.2.2.1.4. Если при приготовлении анализируемого раствора используют объем $V_p > 3$ $см^3$, то величину pH раствора доводят до первоначального значения ~0,4—0,5, добавляя по каплям 1 М раствор серной кислотой (п. 3.6.1). Контроль pH среды осуществляется pH-метром «ЭКСПЕРТ-001» в комплекте с комбинированным электродом для pH-метрии. Если объем внесенного в ячейку раствора серной кислоты $V_к$ превышает 1 $см^3$, то его следует учитывать при расчете массовой концентрации йода ($V = 25{,}0 + V_k$).

9.2.2.1.5. В пункте «Тип измерений» ПК устанавливают «Проба» и запускают процесс измерений активизацией кнопки «Старт». По окончанию измерения на экране монитора будет выведена вольтамперограмма анализируемого раствора.

9.2.2.1.6. Регистрацию вольтамперограмм повторяют до тех пор, пока относительная разность высот пиков в двух последних вольтамперограммах не будет превышать 5—8 % (обычно максимум до четырех измерений при подготовленной поверхности электрода).

9.2.3. Регистрация вольтамперограммы анализируемого раствора пробы с добавкой градуировочного раствора йодид-ионов

После выполнения регистрации вольтамперограммы анализируемого раствора пробы по п. 9.2.2 в стакан с анализируемым раствором вносят пипеткой добавку градуировочного раствора йодид-ионов (п. 3.4.1). Объем добавки ($V_д$), который не должен превышать 2,0 $см^3$, подбирают таким образом, чтобы после ее внесения высота пика на вольтамперограмме увеличивалась в 1,5—2,0 раза. В зависимости от содержания йода в объекте измерений (см. примерное содержание йода в продуктах, прилож. 1) используют различные градуировочные растворы (п. п. 3.4.1.1—3.4.1.4).

В меню «Тип измерений» ПК устанавливают пункт «Добавка 1» и запускают процесс измерений активизацией кнопки «Старт». По окончанию измерения на экране монитора будет выведена вольтамперограмма анализируемого раствора с добавкой градуировочного раствора.

Регистрацию вольтамперограмм повторяют до тех пор, пока относительная разность высот пиков в двух последних вольтамперограммах не будет превышать 5—8 %.

10. Обработка результатов измерений

10.1. Вычисление массовой концентрации йодид-ионов (см, мг/дм³) в анализируемом растворе пробы

Массовую концентрацию йодид-ионов (см, мг/дм^3) в анализируемом растворе пробы рассчитывают по формуле (1):

$$C_м = \frac{(S_x - S_ф)\cdot C_д \cdot V_д}{(S - S_x)\cdot V + S\cdot V_д}, \text{ где} \qquad (1)$$

S_x – площадь пика йода на вольтамперограмме (полярограмме) анализируемого раствора пробы;

$S_ф$ – площадь пика йода на вольтамперограмме (полярограмме) фонового раствора;

S – площадь пика йода на вольтамперограмме (полярограмме) анализируемого раствора пробы с добавкой градуировочного раствора йодид-ионов;

V – общий объем анализируемого раствора пробы в ячейке до внесения добавки, см^3;*

$V_д$ – объем добавки градуировочного раствора йодид-ионов, см^3;

$C_д$ – концентрация иодид-ионов в градуировочном растворе, мг/дм^3.

Значения $C_д$, V и $V_д$ вносят в соответствующие графы таблицы и выделяют «галочками» строки «фон», «проба» и «добавка 1» в варианте 1 или «проба» и «добавка 1» в варианте 2.

Программное обеспечение анализатора производит вычисление $C_м$ по формуле (1).

---

* При приготовлении анализируемого раствора пробы по п. 9.2.2.1.4 следует учитывать объем кислоты $V_к$ и $V = V + V_к$.

10.2. Вычисление массовой концентрации йода в пробах пищевых продуктов, сырья, пищевых и биологически активных добавок (мг/кг, мг/дм³)

Массовую концентрацию йода (C, мг/кг) рассчитывают по следующей формуле:

$$C = \left[\frac{C_м \cdot V \cdot V_t}{V_p \cdot m} - \delta \right] / K \text{, где} \qquad (2)$$

$C_м$ – концентрация йодид-ионов, рассчитанная по формуле (1), мг/дм³;

V – общий объем анализируемого раствора пробы в ячейке до внесения добавки, см³;*

V_t – объём раствора пробы, приготовленный из навески пробы, см³;

V_p – объем раствора пробы, внесенный в анализируемый раствор, см³;

m – масса навески пробы, взятой для приготовления раствора пробы, г; или объем жидкой пробы, взятый для приготовления раствора пробы, см³;

δ – систематическая погрешность электрода (п. 12.1);

K – коэффициент пересчета (п. 12.1).

Значения V, V_t, V_p и m вносят в соответствующие графы таблицы и программное обеспечение анализатора производит вычисление C по формуле (2).

Величины δ и K рассчитывают по п. 12.1.

Примечания.

1. Для расчета по уравнению (1) массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках, пробы которых были объединены для увеличения концентрации йода в анализируемом растворе после п. 8.2.1.9 необходимо использовать суммарную массу m навесок обеих проб.

2. Для прикидочных расчетов массовой концентрации йода в пробах пищевых продуктов, сырья, пищевых и биологически активных добавок (мг/кг) можно использовать упрощенную формулу:

---

* При приготовлении анализируемого раствора пробы по п. 9.2.2.1.4 следует учитывать объем кислоты $V_к$ и $V = V + V_к$.

$$C = \left[\frac{S_x \cdot C_0 \cdot V_0 \cdot V_t}{(S - S_x) \cdot V_p \cdot m} - \delta \right] / K \qquad (3)$$

Обозначения те же, что в формулах (1), (2).

10.3. По формулам (1) и (2) рассчитывают содержание йода в контрольной пробе и учитывают его в конечном результате измерения. Если расчетная концентрация превышает нижний предел диапазона линейной зависимости аналитического сигнала йода (п. 1.3), то рекомендуется провести проверку квалификации используемых реактивов и улучшить очистку лабораторной посуды.

11. Оформление результатов измерений

За результат анализа $C = (C_1 + C_2)/2$ принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений C_1 и C_2, расхождение между которыми не превосходит значений норматива оперативного контроля сходимости r [$|C_1 - C_2| \le r$]. Значения норматива оперативного контроля сходимости приведены в табл. 7. Выбор значения r проводят по значениям $C = (C_1 + C_2)/2$. При превышении норматива оперативного контроля сходимости следует повторить измерения, используя резервную пробу C_3. Среднее арифметическое значению концентрации рассчитывают по последним двум результатам определений. В случае повторного превышении указанного норматива (r) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Результат количественного анализа в документах предусматривающих его использование, представляют в виде:

результат анализа C (мг/кг), характеристика погрешности (по табл. 5);

δ (%), $P = 0{,}95$ или $C \pm \Delta$, мг/кг, где: $\Delta = \delta C/100$, мг/кг.

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность.

Результаты измерений оформляют записью в журнале по форме, приведенной в табл. 5.

Таблица 5

№ пробы	Результат определения, C	Расхождение между параллельными определениями		Результат анализа
		фактическое	допускаемое, r	
	1			
	2			
	резервная			
Среднее				

12. Контроль погрешности измерений

12.1. Определение систематической погрешности электрода и коэффициента пересчета

Определение систематической погрешности электрода проводят для каждого нового электрода перед началом работы с ним и после длительного перерыва в работе. Периодический контроль систематической погрешности электрода определяется планами контроля, но не реже 3 раз в год.

Для определения систематической погрешности электрода готовят 4 навески продукта, не содержащего йод (например, нейодированный хлеб). Первая навеска остается нулевой, в последующие вносится добавка $V_д$ = 0,2; 0,4 и 0,6 см^3 стандартного раствора с содержанием йода $C_{ст}$ = 10 мг/дм^3. Далее проводят пробоподготовку и анализ приготовленных образцов согласно настоящей методике.

По полученным результатам строят графическую зависимость:

$$C = K \cdot V_д \cdot C_{ст}/m + \delta, \text{ где}$$

C – измеренная концентрация йода, мг/кг;

K – пересчетный коэффициент;

$V_д$ – объем внесенного стандартного раствора, см^3;

m – масса навески, г;

$C_{ст}$ – концентрация йода в стандартном растворе мг/дм^3;

δ – систематическая погрешность электрода, мг/кг; δ вычисляют графически, по величине оси C, отсекаемой прямой.

Коэффициент пересчета вычисляют по формуле:

$$K = \frac{\Delta C}{\Delta\left(V_д C_{ст} / m\right)}$$

Выполняют измерения систематической погрешности электрода и пересчетного коэффициента не менее 3 раз, каждый раз на новых навесках. Расхождение между вычисленными величинами не должно превышать 10 %.

12.2. Оперативный контроль воспроизводимости

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

Образцами для контроля являются образцы пищевых продуктов с аттестованным содержанием йода. Масса (объем) отобранной для контроля пробы должна соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Отобранный объем делят на две равные части и выполняют измерения в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения измерения, т. е. получают два результата анализа C_1 и C_2, например, в разных лабораториях или в одной, но двумя операторами. В последнем случае максимально варьируют условия выполнения измерений, т. е. используют разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов и т. д.

Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину, допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$|C_1 - C_2| \leq R, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы, мг/кг;

C_2 – результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/кг;

R – норматив оперативного контроля воспроизводимости (допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы, мг/кг (табл. 7). Выбор значения R проводят по значениям $C = (C_1 + C_2)/2$.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива R выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их. Оперативный контроль воспроизводимости измерений проводится при смене партии реактивов, посуды, после ремонта прибора, но не реже одного раза в месяц.

Перевод значения R из относительных единиц (%) в абсолютные (мг/кг) осуществляется по формуле:

$$R = \frac{R(\%) \cdot C}{100}$$

12.3. Оперативный контроль погрешности

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

Образцами для контроля являются пробы стандартных образцов (ГСО), по составу адекватные пробам анализируемых объектов. Например, проб зерна пшеницы ГСО 3171—85, зерна гороха ГСО 7165—95, крупы манной ГСО 7070—93 и др. Образцами для контроля могут быть также реальные пробы, в которых отсутствуют йодид-ионы.

Отсутствие йодид-ионов в образцах для контроля устанавливают предварительно в соответствии с вариантом 1 или 2 настоящих МУК.

Затем в навеску образца для контроля массой $(5{,}00 \pm 0{,}01)$ г вносят раствор калия йодистого в соответствии с табл. 6. Минерализацию, приготовление анализируемого раствора пробы и выполнение контрольных измерений проводят в точном соответствии с вариантом 1 или 2 настоящих МУК.

Таблица 6

Приготовление образцов для контроля погрешности

Концентрация йодид-ионов в анализируемом растворе образца для контроля погрешности (аттестованное значение), мг/дм^3	Градуировочный раствор с массовой концентрацией йодид-ионов, мг/ дм^3	Объем градуировочного раствора, вносимый в навеску образца для контроля погрешности, см^3
0,005	0,1	1,25
0,05	1,0	1,25
0,1	1,0	2,5
0,25	10,0	0,63
0,5	10,0	1,25

Расхождение между результатами анализа образца для контроля и аттестованным значением содержания элемента в нем не должно превышать значения A:

$$|C - C_{am}| \le A, \text{ где}$$

C – результат анализа образца для контроля, мг/кг;

C_{am} – аттестованное значение содержания йода в образце для контроля, мг/кг;

A – норматив оперативного контроля погрешности. Выбор значения A проводят в соответствии с табл. 5 (для внешнего оперативного контроля $P = 0,95$; для внутрилабораторного оперативного контроля, $P = 0,90$).

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

При смене партий реактивов проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

Перевод значений A из относительных единиц (%) в абсолютные (мг/кг) осуществляется по формуле:

$$A = A(\%) \times C/100, \text{ мг/кг}$$

Таблица 7

Значения нормативов контроля

Определяемый компонент	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Нормативы оперативного контроля погрешности A (внешний контроль $P = 0,95$; внутренний контроль $P = 0,90$), воспроизводимости R, сходимости r при $P = 0,95$			
		r	R	K, $P = 0,95$	K, $P = 0,90$
Йод	объекты групп с 1-й по 6-ю				
	от 0,004 до 0,015 вкл.	25	36	30	26
	св. 0,015 до 0,5	20	33	25	22
	объекты группы 7				
	от 0,020 до 0,5	20	21	15	13

13. Нормативно-технические документы

При разработке методики были использованы следующие нормативно-технические документы.

1. МИ 2336—95. ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания.

2. МИ 2335—95. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

3. ГОСТ Р 8.563—96. ГСИ. Методики выполнения измерений.

4. ГОСТ 25832—89. Изделия хлебобулочные диетические. Технические условия.

5. ГОСТ 26929—94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов.

6. ГОСТ Р ИСО 5725—2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.

Приложение 1

Примерные содержания йода в объектах анализа

№ группы объектов	Объект анализа	Содержание йода
1	Хлеб и хлебобулочные изделия	0,01—0,1 мк/кг
2	Йодированные хлеб и хлебобулочные изделия	0,3—0,5 мг/кг
3	Молоко и жидкие молочные и кисло-молочные продукты	0,01—0,1 мг/кг
4	Йодированные молоко и жидкие молочные и кисло-молочные продукты	0,2—0,5 мг/кг
5	Соль пищевая поваренная	1 мкг/кг
6	Йодированная соль пищевая поваренная	10—45 мг/кг
7	Дрожжи йодированные	0,5—5 мг/кг
8	Творог	0,02—0,05 мг/кг
9	Творог, обогащенный йодом	0,4—0,6 мг/кг
10	Напитки безалкогольные, включая минеральную воду	0,01—1,0 мг/дм^3
11	Йодированные напитки безалкогольные, включая минеральную воду	0,1—1,0 мг/дм^3
12	Морская рыба, рыбий жир	~ 3 мг/кг

Приложение 2

Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией йодид-ионов 1 000 мг/дм^3 (в отсутствии ГСО)

Реактивы, оборудование

1. Калий йодистый (п. 3.3.1).
2. Спирт этиловый высшей очистки ГОСТ 18300.
3. Эксикатор ГОСТ 25336.

Остальные средства измерения, оборудование и материалы в соответствии с п.3 основного текста.

Предварительная очистка калия йодистого

Калий йодистый перекристаллизовывают из водного раствора. Выход соли увеличивается, если к охлажденному раствору добавить этиловый спирт. Выпавшую соль отфильтровывают из раствора, промывают небольшими количествами этилового спирта, просушивают между листами фильтровальной бумаги, а затем на воздухе в затемненном месте. Хранят в склянке из темного стекла.

Приготовление раствора калия йодистого с массовой концентрацией йодид-ионов 1 000 мг/дм^3

Кристаллический калий йодистый высушивают до постоянной массы в эксикаторе.

Навеску массой (0,1308 ± 0,0001) г переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. В колбу приливают бидистиллированную воду, перемешивают и доводят объем раствора до метки. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой вдали от прямого света.

Приложение 3

Вариант 1. Электрохимические параметры выполнения измерений на ртутном электроде и типичные полярограммы

Таблица 1

Параметры выполнения измерений методом прямой переменно-токовой полярографии. Программа «Hg – прямая»

Наименование параметра	Единицы измерения	Величина параметра
Потенциал очистки электрода	мВ	– 500
Продолжительность очистки	с	40
Потенциал накопления	мВ	00
Продолжительность накопления	с	00
Мешалка	–	вкл.
Продолжительность успокоения раствора	с	15
Скорость развертки потенциала	мВ/с	100
Начало развертки потенциала	мВ	– 700
Конец развертки потенциала	мВ	+ 100
Шкала измерения катодного тока	мкА	200/20
Электродная схема ячейки	–	трехэлектродная
Вид полярографии	–	переменно-токовая
Амплитуда модуляции	мВ	30
Частота модуляции	Гц	25
Фильтр	–	2
* «Фильтр» можно изменять от 1 до 4. Следует устанавливать одинаковое значение для всех измерений (фон, проба, проба с добавкой).		

Таблица 2

Параметры выполнения измерений методом инверсионной переменно-токовой вольтамперометрии. Программа «Hg – инверсионная»

Наименование параметра	Единицы измерения	Величина параметра
Потенциал очистки электрода	мВ	– 500
Продолжительность очистки	с	40
Потенциал накопления	мВ	100
Продолжительность накопления	с	300
Мешалка	–	вкл.
Продолжительность успокоения раствора	с	15
Скорость развертки потенциала	мВ/с	100
Начало развертки потенциала	мВ	100
Конец развертки потенциала	мВ	– 700
Шкала измерения катодного тока	мкА	200 /20
Электродная схема ячейки	–	трехэлектродная
Вид полярографии	–	переменно-токовая
Амплитуда модуляции	мВ	30
Частота модуляции	Гц	25
Фильтр	–	2
* «Фильтр» можно изменять от 1 до 4. Следует устанавливать одинаковое значение для всех измерений (фон, проба, проба с добавкой).		

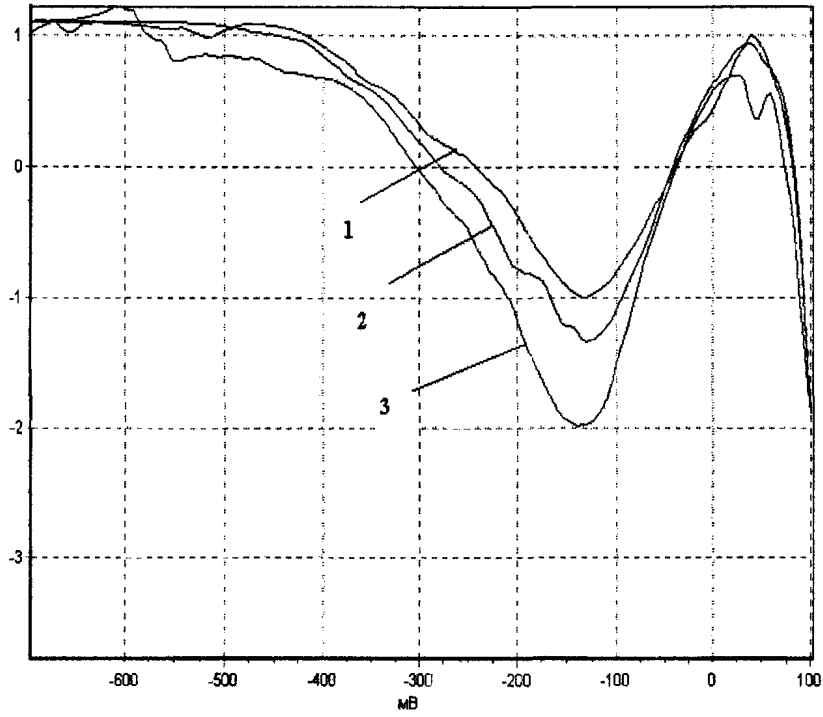

Рис. 1. Типичные полярограммы, полученные методом инверсионной переменно-токовой полярографии на ртутном электроде (1 – фоновая кривая, 2 – проба, 3 – проба с добавкой).

Приложение 4

Вариант 2. Электрохимические параметры выполнения измерений на углеродном электроде и типичные вольтамперограммы

Таблица 1

Параметры выполнения измерений методом инверсионной постоянно-токовой вольтамперометрии. Программа «Безртутный вариант»

Наименование параметра	Единицы измерения	Величина параметра
Потенциал очистки электрода	мВ	– 200
Продолжительность очистки	с	60
Потенциал накопления	мВ	800
Продолжительность накопления*	с	180
Мешалка	–	вкл.
Продолжительность успокоения раствора	с	10
Скорость развертки потенциала	мВ/с	150
Начало развертки потенциала	мВ	800
Конец развертки потенциала	мВ	– 200
Шкала измерения катодного тока	мкА	20мкА/2 мкА
Электродная схема ячейки	–	трехэлектродная
Вид полярографии	–	постоянно-токовая
Фильтр	–	2
* При низкой интенсивности сигнала (менее 0,25 мкА) допускается увеличение времени накопления со 180 до 900 с включительно.		
* «Фильтр» можно изменять от 1 до 4. Следует устанавливать одинаковое значение для всех измерений (фон, проба, проба с добавкой).		

Таблица 2

Параметры электрохимической активации рабочего электрода. Программа «Йод-Активация»

Наименование параметра	Единицы измерения	Величина параметра
Мешалка	–	вкл.
Скорость развертки потенциала	В/с	10
Начало развертки потенциала	мВ	800
Конец развертки потенциала	мВ	-200
Шкала измерения катодного тока	мкА	200мкА/20 мкА
Число циклов (полных)	–	1 500
Электродная схема ячейки	–	трехэлектродная
Вид полярографии	–	постоянно-токовая
Фильтр	–	2

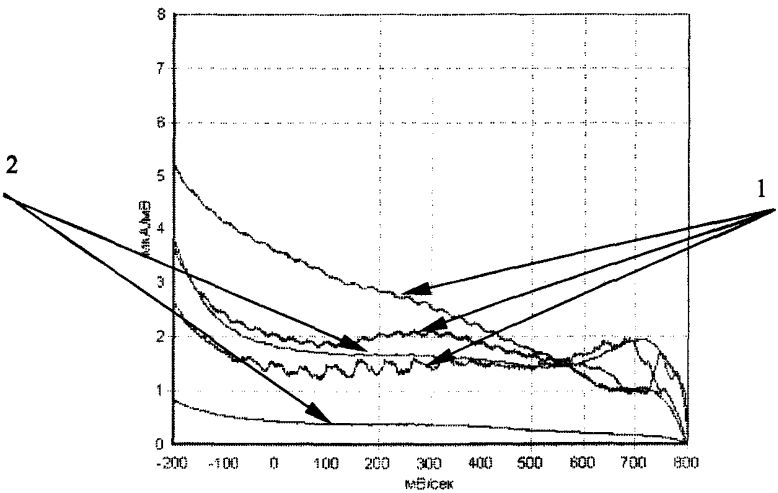

Рис. 2. Типичные вольтамперограммы фонового раствора при тестировании рабочего электрода по п. 8.6.1: *1* – вольтамперограммы фонового раствора, означающие, что поверхность рабочего электрода не готова к работе. Следует подготовить рабочий электрод к измерениям согласно паспорту на электрод и п. 8.6.2; *2* – вольтамперограммы фонового раствора, полученные на рабочем электроде с подготовленной поверхностью. Можно переходить к измерениям.

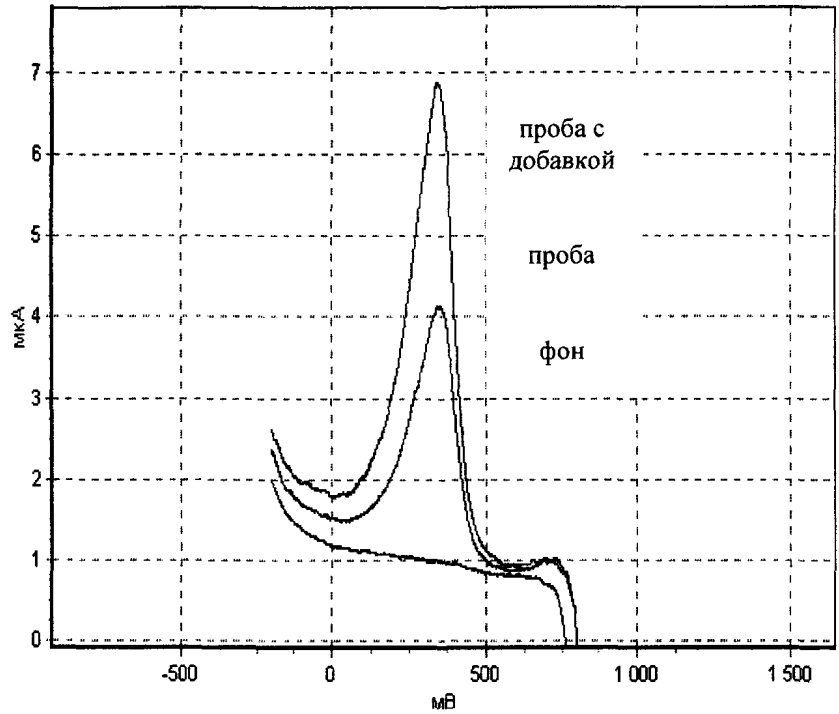

Рис. 3. Типичные вольтамперограммы фона
раствора пробы таблетки «Йод-Актив» и раствора пробы с добавкой.

Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1481—03

Редакторы Барабанова Т. Л., Акопова Н. Е., Максакова Е. И.
Технический редактор Ломанова Е. В.
Подписано в печать 08.10.03

Формат 60x88/16 Печ. л. 2,75
Тираж 1000 экз. Заказ 45

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

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

gost.e-ecolog.ru