Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение массовой доли йода в пищевых продуктах и сырье титриметрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1106—02

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2002

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение массовой доли йода в пищевых продуктах и сырье титриметрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1106—02

ББК 51.23
О60
О60 **Определение** массовой доли йода в пищевых продуктах и сырье титриметрическим методом: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.—15 с.

ISBN 5—7508—0387—2

1. Разработаны Центром госсанэпиднадзора в Воронежской области (Чубирко М. И., Попова Т. А., Максина Н. Д., Путятина Н. П.): Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России (Брагина И. В., Галич А. А.).

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 14.02.02.

3. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 5—7508—0387—2

© Минздрав России, 2002
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации – Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
14 февраля 2002 г.
МУК 4.1.1106—02
Дата введения – с момента утверждения.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение массовой доли йода в пищевых продуктах и сырье титриметрическим методом

Методические указания

1. Область применения

Настоящие методические указания распространяются на пищевые продукты и сырье, а также на йодированные хлебобулочные изделия и устанавливают титриметрический метод определения массовой доли йода.

Диапазон измерения от 10 до 450 мкг/кг.

2. Характеристика погрешности измерений

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

Таблица 1

Диапазон измерения, мкг/кг	Относительная погрешность, δ, %
от 10 до 100 вкл.	± 21
св. 100 до 250 вкл.	± 15
св. 250 до 450 вкл.	± 11

3.Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы

Весы лабораторные равноплечие 2-го класса ВЛР—200—М	ГОСТ 24104
Весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104
Набор гирь Г—2—210 2 класса точности	ГОСТ 7328
Сушильный шкаф, обеспечивающий температуру нагрева (105 ± 2 и 150 ± 2) °С	ТУ 50—239—84
Электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима в диапазоне от 250 до 500 °С	ТУ 16.531.507—74
Баня водяная	ТУ 64—1—2850
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919
Чашка фарфоровая	ГОСТ 9147
Колбы КН—1—50 ТС	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные стеклянные, диаметром 75 мм	ГОСТ 25336
Палочки стеклянные оплавленные	ГОСТ 25330
Фарфоровый пестик	
Фильтры беззольные «синяя лента»	ТУ 6—09—1678—86
Колбы мерные 1—100—2; 1—1000—2	ГОСТ 1770
Пипетки мерные 2—2—5; 2—2—10	ГОСТ 29169
Пипетки мерные 2—2—1	ГОСТ 29227
Микробюретка 2—2—2	ГОСТ 20292
Цилиндр 3—50	ГОСТ 1770
Мензурка 250	ГОСТ 1770
Шарики стеклянные	

3.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Вода бидистиллированная	

Калий углекислый х. ч.	ГОСТ 4221
Калий йодистый, х. ч.	ГОСТ 4232
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 5962
Натрий серноватистокислый 5-водный или	ГОСТ 27068
фиксанал	ТУ 6—09—2540—87
Бром, х. ч.	ГОСТ 4109
Кислота серная, х. ч.	ГОСТ 4204
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163
Фенол	ТУ 6—09—5303—86
Натрий углекислый, х.ч.	ГОСТ 83
Изобутанол	ТУ 6—09—1708—77

3.3. Приготовление растворов для анализа

При приготовлении растворов и проведении анализа на всех этапах используют бидистиллированную воду.

3.3.1. Натрий серноватисто-кислый, раствор молярной концентрации С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,1 моль/дм³.

Способ 1. Раствор готовят из фиксанала. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки водой.

Способ 2. Навеску массой 25,0 г 5-водного серноватистокислого натрия растворяют в 400 см³ воды, прибавляют 10 см³ изобутилового спирта или 0,2 г карбоната натрия, тщательно перемешивают, доводят водой объем до 1 дм³. Раствор годен к применению через 10—14 суток. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Коэффициент поправки определяют по ГОСТ 25794.2 (п. 2.11.3)

3.3.2. Натрий серноватисто-кислый, раствор молярной концентрации С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,001 моль/дм³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ раствора по п. 3.3.1 и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор применяют свежеприготовленным.

3.3.3. Калий углекислый (поташ).

Очистка поташа от йода проводится следующим образом.

В делительную воронку на 2 дм³ помещают 1 кг поташа, добавляют 810 см³ бидистиллированной воды и 100 см³ этилового спирта, встряхивают 30 мин. Экстракцию спиртом проводят до тех пор, пока слой растворителя не станет бесцветным. Затем водную фракцию

переносят в большую фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при температуре 150—200 °С. Высушенную массу помещают в муфельную печь на 15—20 мин при температуре 400—450 °С, охлаждают и растирают фарфоровым пестиком. Полученный поташ хранят в склянке с притертой пробкой.

3.3.4. Бромная вода.

Небольшое количество химически чистого жидкого брома несколько раз промывают бидистиллированной водой в делительной воронке под тягой и переносят в склянку с притертой пробкой, заполненную до половины бидистиллированной водой. На дне склянки должен оставаться нерастворенный жидкий бром. Верхний слой раствор воды, насыщенной бромом. При работе с бромом необходимо соблюдать особую осторожность. Работать только под вытяжным шкафом.

3.3.5. Раствор крахмала 0,5 %-ный, свежеприготовленный.

0,5 г крахмала размешивают с 10 см^3 холодной воды. Полученную смесь приливают тонкой струйкой при непрерывном помешивании в 90 см^3 кипящей воды и кипятят 2 мин. Раствор охлаждают.

3.3.6. Раствор фенола 3 %-ный.

Растворяют 3 г свежеперегнанного фенола в 97 см^3 бидистиллированной воды.

3.3.7. Калий йодистый перекристаллизованный.

Йодистый калий перекристаллизовывают из водного раствора. Выход соли увеличивается, если к охлажденному раствору с кристаллами йодистого калия добавить очищенный этиловый спирт. Выпавшую соль отфильтровывают из раствора, промывают небольшим количеством очищенного этилового спирта, просушивают между листами фильтровальной бумаги, а затем – на воздухе в затемненном месте. Хранят в склянке из темного стекла.

3.3.8. Основной раствор йодида калия.

Кристаллический йодистый калий высушивают до постоянной массы в эксикаторе.

В мерную колбу на 100 см^3 помещают 130,8 мг йодида калия, доводят водой до метки и перемешивают (1 см^3 раствора содержит 1 мг йода).

3.3.9. Рабочий раствор йодида калия.

Переносят 1 см³ основного раствора йодида калия в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают (1 см³ раствора содержит 10 мкг йода).

3.3.10. Бидистиллированная вода.

Получают двукратной перегонкой дистиллированной воды с перманганатом калия и несколькими каплями серной кислоты.

4. Принцип метода измерения

Измерение массовой доли йода выполняют титриметрическим методом.

Метод определения массовой доли йода основан на удалении органических веществ, экстракции йодида, окислении йодида в йодат и выделении свободного йода, который оттитровывают серноватистокислым натрием и по расходу которого рассчитывают содержание йода в навеске исследуемого продукта.

5. Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности (ТБ) при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное образование, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 10) °С;
- атмосферное давление (101 ± 4) кПа (760 ± 30) мм рт. ст;
- относительная влажность воздуха (65 ± 15) %;
- напряжение питания сети (220 ± 10) В;
- частота питающей сети (50 ± 0,5) Гц.

В комнате, где ведется определение йода, не должно быть никаких йодсодержащих препаратов.

8. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке выполнения измерений должны быть проведены следующие работы.

8.1. Отбор проб

Отбор и подготовку проб к испытанию проводят в соответствии с нормативной документацией на продукт или пищевое сырье. Испытания йодированных хлебобулочных изделий необходимо начать в день доставки пробы. Подготовленные пробы переносят в сухую банку из темного стекла с крышкой.

8.2. Проведение анализа

8.2.1. Минерализация проб

Для каждой пробы выполняют 2 параллельных определения.

В фарфоровую чашку берут навеску продукта из подготовленной к испытаниям пробы. Значения массы навески указаны в табл. 2.

Таблица 2

Наименование сырья и продукции	Масса навески, г
Хлебобулочные изделия йодированные	20
Продукты животного и растительного происхождения (естественное содержание)	50

В навеску продукта добавляют калий углекислый (по п. 3.3.3) в количестве 20 % от веса анализируемой пробы. Смесь смачивают водой, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, подсушивают в сушильном шкафу при температуре 105—110 °С и подвергают осторожному озолению на электрической плите. После прекращения выделения дыма чашку помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250 °С. Минерализацию проб проводят в электропечи, постепенно (на 50° через каждые 30 мин) повышая температуру до 500 °С. Продолжают минерализацию при этой температуре до получения серой золы.

Для ускорения процесса минерализации чашку с золой вынимают из электропечи через 10—15 ч озоления, охлаждают до комнатной температуры, тщательно растирают фарфоровым пестиком и смачивают содержимое по каплям минимальным количеством воды. Выпаривают воду до влажных солей на электроплитке со слабым нагревом, с последующей выдержкой в сушильном шкафу при температуре 150 °С. Чашку с навеской снова помещают в электропечь. Указанный цикл повторяют несколько раз. Минерализацию считают законченной, когда зола станет белого или слегка окрашенного цвета без обугленных частиц, что указывает на полное удаление органических веществ.

В охлажденную чашку с золой приливают 30 $см^3$ горячей воды, тщательно растирают пестиком, раствор отфильтровывают. Чашку и остаток на фильтре промывают 3—4 раза бидистиллированной водой по 10—15 $см^3$. Фильтрат и промывные воды упаривают досуха в фарфоровой чашке. Чашку с остатком просушивают в сушильном шкафу при 105—110 °С, постепенно повышая температуру до 150 °С. Зола должна быть белого цвета.

Одновременно проводят минерализацию добавляемых к навеске реактивов для контроля их чистоты.

8.2.2. Экстракция йодида из золы

Сухую поташную массу, содержащую весь йод, смачивают небольшим количеством теплой воды и тщательно растирают в фарфоровой чашке пестиком до получения однородной вязкой массы.

В полученную массу вносят 10 $см^3$ 96 %-ного этилового спирта, растирают 5 мин. Прозрачный спиртовой экстракт осторожно сливают в другую чашку. Экстракцию повторяют 6 раз. Общий объем всех спиртовых экстрактов – 60 $см^3$. Чашку с экстрактами ставят на слабо кипящую водяную баню, нагреваемую на закрытой электрической плитке. Спирт должен медленно выпариваться досуха, при этом не следует допускать его кипения.

На дне чашки после этого остается едва заметный белый налет, содержащий весь йодид. Если в раствор спирта перешло много калия углекислого, что заметно по остатку, то следует еще раз проэкстрагировать этот остаток спиртом.

8.2.3. Операция перевода йодида калия в йодат и выделения свободного йода

Тонкий налет солей в чашке смывают 10 см³ воды, используя глазную стеклянную палочку, в коническую колбочку бесцветного стекла вместимостью 50 см³. Раствор подкисляют 3 каплями концентрированной серной кислоты, к подкисленному раствору добавляют 0,3 см³ свежеприготовленной насыщенной бромной воды и стеклянные шарики. Колбочку устанавливают на хорошо нагретую электроплитку или песчаную баню. Раствор, который должен быстро закипеть, оставляют кипеть 1 мин. Под действием брома йодид калия окисляется в йодат.

Избыток брома при нагревании колбы испаряется, жидкость обесцвечивается. Колбу снимают, стенки ее осторожно обмывают содержимым и охлаждают в проточной холодной воде. Для удаления следов брома к раствору прибавляют 10 капель 3 %-ного раствора фенола. Затем вносят несколько кристалликов йодистого калия, при этом в кислой среде йодат и йодид калия реагируют с выделением свободного йода.

8.2.4. Выполнение измерений

Выделившийся йод оттитровывают из микробюретки 0,001 моль/дм³ раствором натрия серноватисто-кислого в присутствии 3 капель свежеприготовленного 0,5 %-ного раствора крахмала.

При выполнении измерений массовой доли йода в йодированных продуктах, когда исследуемый раствор приобретает ярко-желтую окраску, выделившийся йод титруют 0,001 моль/дм³ раствором натрия серноватисто-кислого в начале без крахмала до светло-желтого цвета, затем добавляют 3 капли 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания раствора.

Холостую пробу, полученную вместе с минерализатами проб, проводят через все стадии анализа.

9. Обработка результатов

Массовую долю йода в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(v_1 - v_0) \cdot 21{,}15 \cdot 1000 \cdot K}{m}, \text{ мкг/кг, где}$$

X – содержание йода, мкг/кг;

v_1 – объем 0,001 моль/дм³ раствора серноватисто-кислого натрия, израсходованного на титрование йода в исследуемой пробе, см³;

v_0 – объем 0,001 моль/дм³ раствора серноватисто-кислого натрия, израсходованного на титрование йода в холостом опыте, см³;

21,15 – масса йода, соответствующая 1 см³ раствора серноватисто-кислого натрия концентрации С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,001 моль/дм³, мкг;

m – навеска анализируемого образца, г;

1000 – коэффициент пересчета результатов на 1 кг продукта;

К – поправка к титру 0,001 моль/дм³ раствора натрия серноватисто-кислого.

10. Оформление результатов измерений

Вычисление производят до первого десятичного знака. Окончательный результат округляют до целого числа.

За окончательный результат испытаний принимают среднее арифметическое значение результатов ($\overline{X}$) двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать значения норматива оперативного контроля сходимости (табл. 3):

$$(x_1 - x_2) \le d \text{, где}$$

$$d = d_{отн} \cdot \overline{x} / 100 .$$

Результат количественного анализа представляют в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta) \text{, мкг/кг, где}$$

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой доли йода ($\overline{x}$) мкг/кг при доверительной вероятности Р = 0,95

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100} \text{, где}$$

δ – значение относительной погрешности измерения массовой доли йода, приведенное в табл. 1.

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

11. Контроль точности результатов измерений

Для правильности выполнения анализа проводят контрольный опыт с рабочим раствором йодида калия.

Для этого в коническую колбу вместо 10 см^3 воды вносят 1 см^3 рабочего раствора йодида калия и 9 см^3 бидистиллированной воды. Добавляя указанные выше реактивы (п. 8.2.3), проводят выполнение измерений по 8.2.4.

Абсолютное количество йода в контрольной пробе (в 1см^3 рабочего раствора йодида калия) вычисляют по формуле

$$X' = v \cdot 21{,}15 \cdot K \text{, где}$$

X' – количество йода (мкг), в контрольной пробе;

v – объем 0,001 моль/дм^3 раствора серноватисто-кислого натрия, израсходованного на титрование йода в контрольной пробе, см^3

11.1. Оперативный контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят для каждой анализируемой пробы в соответствии с алгоритмом, приведенным в п. 10.

Норматив оперативного контроля сходимости приведен в табл. 3.

11.2. Оперативный контроль 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 и продовольственного сырья. Отбирают 2 пробы, которые анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают 2 результата анализа, используя разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов. В работе желательно участие двух аналитиков.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если

$$|X_1 - X_2| \le D, \text{ где}$$

$D = D_{отн} \cdot \overline{X} / 100$;

X_1 – результат анализа рабочей пробы, мкг/кг;

X_2 – результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора посуды и других партий реактивов, мкг/кг;

$D_{отн}$ – норматив оперативного контроля воспроизводимости приведен в табл. 3.

Таблица 3

Значения нормативов контроля

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

Диапазон измерения, мкг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости $D_{отн}$, %	Норматив оперативного контроля сходимости $d_{отн}$, %
от 10 до 100 вкл.	28	19
св. 100 до 250 вкл.	19	14
св. 250 до 450 вкл.	14	11

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

11.3. Оперативный контроль 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 и продовольственного сырья. Отбирают пробу и разделяют ее на две части. Одну из них оставляют без изменений, а к дру-

гой добавляют такой объем раствора йодистого калия, чтобы его массовая доля в образце увеличилась по сравнению с исходным значением на 50—150 %.

Обе пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной пробы (X, мкг/кг) и пробы с добавкой (X'). Определение производят по возможности в одинаковых условиях, т. е. анализ выполняет один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия при (P = 0,95)

$$\left|X'-X-C_{доб}\right| \le K \text{, где}$$

X – результат анализа рабочей пробы, мкг/кг;

X' – результат анализа рабочей пробы с добавкой, мкг/кг;

$C_{доб}$ – величина добавки определяемого компонента, мкг/кг;

K – норматив оперативного контроля.

Норматив оперативного контроля погрешности измерений K для внешнего контроля (P = 0,95) вычисляют по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_{x'}^2}$$

Δ_x и $\Delta_{x'}$ – абсолютные погрешности измерений для исходной пробы и пробы с добавкой соответственно, мкг/кг.

Их вычисляют по формулам:

$$\Delta_X = \frac{\delta_X \cdot X}{100} \qquad \Delta_{X'} = \frac{\delta_{X'} \cdot X'}{100} \text{, где}$$

δ_X и $\delta_{X'}$ – характеристики погрешности, % (табл. 1).

При внутрилабораторном контроле (Р = 0,90)

$$K = 0{,}84 \cdot \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_{x'}^2}$$

Если значение массовой доли йода в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то добавка должна составлять величину в 2—5 раз превышающую концентрацию, соответствующую нижней границе диапазона измерений йода. В этом случае норматив оперативного контроля погрешностти методики (Р = 90) вычисляют по формуле:

$$K = 0{,}84 \cdot \Delta \text{, где}$$

Δ – абсолютная погрешность в пробе с добавкой.

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

Определение массовой доли йода в пищевых продуктах и сырье титриметрическим методом

МУК 4.1.1106—02

Редакторы Акопова Н. Е., Барабанова Т. Л.
Технический редактор Смирнов В. В.

Подписано в печать 24.04.02

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0
Тираж 3000 экз. Заказ 18

ЛР № 021232 от 23.06.97 г.

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