

ГОСТ 30178—96

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

**Атомно-абсорбционный метод
определения токсичных элементов**

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2010

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Институтом питания Российской Академии медицинских наук

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 10 от 4 октября 1996 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикский государственный центр по стандартизации, метрологии и сертификации
Туркменистан	Туркменглавгосинспекция
Украина	Госстандарт Украины

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 26 марта 1997 г. № 112 межгосударственный стандарт ГОСТ 30178—96 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1998 г.

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2010 г.

© ИПК Издательство стандартов, 1997
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2010

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов

Raw material and food-stuffs.
Atomic absorption method for determination of toxic elements

Дата введения 1998—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на пищевое сырье и продукты и устанавливает метод определения свинца, кадмия, меди, цинка и железа.

Метод основан на минерализации продукта способом сухого или мокрого озоления и определении концентрации элемента в растворе минерализата методом пламенной атомной абсорбции.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
- ГОСТ 3652—69 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия
- ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия
- ГОСТ 4165—78 Реактивы. Медь (II) сернистая 5-водная. Технические условия
- ГОСТ 4208—72 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная сернистая (соль Мора). Технические условия
- ГОСТ 4212—76 Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
- ГОСТ 4236—77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия
- ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
- ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
- ГОСТ 8864—71 Реактивы. Натрия N, N-дистилдтиокарбамат 3-водный. Технические условия
- ГОСТ 10262—73 Реактивы. Цинка окись. Технические условия
- ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 22300—76 Реактивы. Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия
- ГОСТ 24104—88* Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
- ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
- ГОСТ 26929—94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов
- ГОСТ 26931—86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения меди
- ГОСТ 26932—86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения свинца
- ГОСТ 26933—86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения кадмия
- ГОСТ 26934—84 Сырье и продукты пищевые. Метод определения цинка

* С 1 июля 2002 г. действует ГОСТ 24104—2001 (На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008).

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ТУ 6—09—1240—76 Изоамиловый эфир уксусной кислоты (изопентилацетат). Технические условия

ТУ 6—09—1678—86 Фильтры обеззоленные. Технические условия

ТУ 6—09—5294—86 Цинк гранулированный. Технические условия

ТУ 6—09—5360—87 Фенолфталеин (индикаторы). Технические условия

3 Метод отбора и подготовки проб

3.1 Отбор и подготовку лабораторной пробы к испытанию проводят в соответствии с нормативной документацией на данный вид продукции.

Из объединенной лабораторной пробы для испытания отбирают две параллельные навески.

3.2 Минерализацию пробы проводят по ГОСТ 26929.

4 Аппаратура, материалы, реактивы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр, укомплектованный горелкой для воздушно-ацетиленового пламени, корректором фонового поглощения и источниками резонансного излучения свинца, кадмия, меди, цинка и железа (лампами с полым катодом, безэлектродными разрядными лампами или другими равноценными источниками). Допускается применение спектрофотометра без корректора фонового поглощения при условии проведения экстракционного концентрирования.

Компрессор воздушный, соответствующий требованиям технической инструкции для спектрофотометра, или сжатый воздух в баллонах.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457 в баллонах.

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г не ниже 2-го класса точности.

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 500 г 4-го класса точности.

Баня водяная.

Бюретка 1—1—2—50—0,1 по ГОСТ 29251.

Колбы мерные 2—25—2,2—50—2,2—100—2 и 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 2—1—2—1 или 1—1—2—1, 2—1—2—2 или 1—1—2—2, 1—2—2—5 и 1—2—2—10 по ГОСТ 29169.

Цилиндры мерные 1—25 или 3—25, 1—50 или 3—50 по ГОСТ 1770.

Стаканы Н-1—100 или Н-1—150 по ГОСТ 25336.

Воронки делительные ВД-1—100 или ВД-1—250 по ГОСТ 25336.

Пробирки со шлифом П-4—5—1423 или П-4—10—1423 по ГОСТ 25336.

Капельница по ГОСТ 25336.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Фильтры обеззоленные диаметром 7 или 9 см по ТУ 6—09—1678.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Аммиак водный, х.ч., раствор с массовой долей 5 % по ГОСТ 3760.

Вода бидистиллированная.

Изоамиловый эфир уксусной кислоты (изопентилацетат) по ТУ 6—09—1240, ч. или бутиловый эфир уксусной кислоты по ГОСТ 22300, ч.

Кадмий металлический.

Цинк гранулированный, ч.д.а. по ТУ 6—09—5294 или шинка окись, х.ч. по ГОСТ 10262.

Свинец азотнокислый, х.ч. по ГОСТ 4236.

Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора), х.ч. по ГОСТ 4208.

Медь серноокислая, х.ч. по ГОСТ 4165.

Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос. ч. или другой квалификации перегнанная; раствор в бидистиллированной воде (1:1) по объему и раствор с массовой долей 1 %.

Кислота соляная по ГОСТ 14261, ос.ч. или другой квалификации перегнанная; раствор в бидистиллированной воде (1:1) по объему и раствор массовой долей 1 %.

Кислота лимонная, х.ч. по ГОСТ 3652; раствор в бидистиллированной воде массовой долей 20 %.

Натрия N, N-дистилдифитокарбамат, ч.д.а. по ГОСТ 8864; раствор в бидистиллированной воде массовой долей 0,5 % (готовят в день проведения анализа).

Фенолфталеин по ТУ 6—09—5360, раствор водно-спиртовой массовой долей 1 %.

Допускается применение другой аппаратуры, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

5 Подготовка к испытанию

5.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую и сильно загрязненную лабораторную посуду после обычной мойки в растворе любого мощного средства промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. Процедура очистки лабораторной посуды непосредственно перед использованием включает следующие последовательные этапы: мойка посуды горячей азотной кислотой (1:1) по объему, ополаскивание дистиллированной водой, мойка горячей соляной кислотой (1:1) по объему, ополаскивание дистиллированной водой 3—4 раза, ополаскивание бидистиллированной водой 1—2 раза, сушка.

5.2 Приготовление стандартных растворов

5.2.1 Основные стандартные растворы элементов готовят: для свинца по ГОСТ 26932, кадмия — по ГОСТ 26933, меди — по ГОСТ 26931, цинка — по ГОСТ 26934, железа — по ГОСТ 4212. Допускается использование готовых коммерческих растворов с гарантированной концентрацией элементов 1000 мкг/см³ на азотнокислой или солянокислой основе с массовой долей кислоты не менее 1 %.

5.2.2 Промежуточные стандартные растворы элементов готовят последовательным разбавлением основных растворов в 10 и 100 раз раствором азотной кислоты массовой долей 1 %. Эти растворы хранят в герметичной посуде не более года.

5.2.3 Стандартные растворы сравнения готовят из промежуточных растворов путем их разбавления тем же раствором кислоты, что и растворы проб. Содержание элементов в испытуемых и стандартных растворах не должно выходить за пределы следующих рабочих диапазонов: для свинца 0,1—2,0 мкг/см³, кадмия 0,02—1,0 мкг/см³, меди 0,05—5,0 мкг/см³, цинка и железа 0,1—10,0 мкг/см³. Измерение абсорбции контрольных растворов допускается проводить при содержании элементов ниже указанных пределов. В рабочих диапазонах достаточно иметь по 3—4 раствора сравнения. Растворы концентрации металлов от 1 до 10 мкг/см³ хранят не более месяца, концентрацией менее 1 мкг/см³ готовят ежедневно.

5.2.4 В качестве нулевого стандарта применяется раствор азотной или соляной кислоты с массовой долей 1 %, используемый для растворения проб и разбавления стандартных растворов сравнения в данной серии испытаний.

5.3 Приготовление испытуемого раствора

5.3.1 При использовании способа сухого озоления или кислотной экстракции с озолением золу растворяют в тигле при нагревании в азотной кислоте (1:1) по объему из расчета 1—5 см³ кислоты на навеску в зависимости от зольности продукта. Раствор выпаривают до влажных солей. Осадок растворяют в 15—20 см³ азотной кислоты массовой долей 1 %, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доводят до метки той же кислотой.

При неполном растворении золы полученный раствор с осадком упаривают до влажных солей, перерастворяют в минимальном объеме соляной кислоты (1:1) по объему, еще раз упаривают до влажных солей и растворяют в 15—20 см³ соляной кислоты массовой долей 1 %. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доводят до метки той же кислотой.

При неполном растворении золы полученный раствор с осадком доводят до объема 30—40 см³ соляной кислотой с массовой долей 1 % и подогревают на водяной бане или электроплитке при слабом нагреве в течение 0,5 ч. Если и в этом случае полного растворения не наблюдается, раствор отфильтровывают через промытый растворителем фильтр, осадок промывают и отбрасывают, а фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки той же кислотой.

5.3.2 При использовании способа мокрой минерализации полученный раствор минерализата упаривают до влажных солей и продолжают растворение по 5.3.1.

5.4 Приготовление контрольного раствора

Контрольные чаши (стаканы, колбы), полученные вместе с минерализатами проб, проводят через все стадии приготовления испытуемых растворов с добавлением тех же количеств реактивов.

5.5 Разбавление растворов

Если содержание элемента в испытуемом растворе при измерениях оказывается выше верхнего предела диапазона рабочих содержаний (5.2.3), то проводится разбавление испытуемого раствора нулевым стандартом. Коэффициент разбавления выбирают таким образом, чтобы содержание элемента в разбавленном растворе находилось в середине рабочего диапазона (для меди, цинка и железа в интервале примерно от 1 до 3 мкг/см³). Коэффициент разбавления $K > 1$ равен

$$K = Y_2 / Y_1,$$

где Y_1 — объем аликвоты, взятый для разбавления, см³;

Y_2 — объем разбавленного раствора, см³.

5.6 Экстракционное концентрирование

Концентрирование методом экстракции проводят, если:

- после предварительных измерений концентрация свинца в исходном растворе оказалась ниже 0,1, кадмия — ниже 0,02 мкг/см³;
- имеется необходимость повышения точности анализа;
- содержание элемента в исходном растворе оказывается ниже достигнутого в данной серии измерений предела обнаружения и имеется необходимость двусторонней оценки содержания элемента в продукте;
- при определении свинца, кадмия не проводится коррекция фонового поглощения.

В стаканы вместимостью 100 или 150 см³ помещают аликвоты испытуемых растворов объемом 10—50 см³ в зависимости от требований к степени концентрирования и такие же по объему аликвоты контрольных растворов и доводят их объем до 50 см³ нулевым стандартом. Коэффициент разбавления этих растворов учитывается, как в 5.5. Одновременно в такие же стаканы помещают по 50 см³ стандартных растворов сравнения.

При проведении экстракции с целью повышения чувствительности и точности анализа используют раствор сравнения с минимальной концентрацией, полученный по 5.2.3, стандартные растворы с содержанием элемента в 2 и 10 раз ниже минимальной и нулевой стандарт, полученный по 5.2.4.

При использовании спектрофотометров, не имеющих корректоров фонового поглощения, концентрация элементов в растворах сравнения, взятых для экстракции, не должна превышать следующих уровней: для свинца — 2 мкг/см³, для кадмия — 0,1 мкг/см³. В стаканы приливают по 10 см³ раствора лимонной кислоты, добавляют по 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором аммиака до появления слабо-розовой окраски. Растворы переносят в делительные воронки или мерные колбы вместимостью 100 см³, приливают по 5 см³ раствора диэтилдитиокарбама-та натрия и по 5 см³ эфира и встряхивают в течение 1 мин.

При использовании делительных воронок после разделения фаз нижний водный слой отбрасывают, а органические экстракты собирают в пробирки и закрывают пробками. При проведении экстракции в мерных колбах в них доливают такое количество бидистиллированной воды, чтобы органический слой оказался в горле колбы, и при измерениях отбирают органическую фазу подающим капилляром распылителя непосредственно из горла колбы, не допуская его погружения в водную фазу.

На рассеянном свете экстракты устойчивы в течение рабочего дня.

Коэффициент концентрирования $K < 1$ равен

$$K = Y_2 / Y_1,$$

где Y_1 — объем аликвоты, взятый для концентрирования, см³;

Y_2 — объем органической фазы, $Y_2 = 5$, см³.

5.7 Подготовка спектрофотометра к работе и выбор условий измерения

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по прилагаемому к спектрофотометру техническим инструкциям. Особенности измерения низких концентраций элементов требуют тщательного соблюдения следующих требований, способствующих уменьшению дрейфа и «памяти» и увеличению отношения сигнала к шуму:

- а) прогрева источника резонансного излучения перед началом измерений до получения стабильной интенсивности излучения, но не менее 0,5 ч;
- б) юстировки источников резонансного и нерезонансного излучения;
- в) прогрева включенной горелки перед началом измерений с одновременной ее промывкой дистиллированной водой в течение 5—10 мин;
- г) точной настройки монохроматора на резонансную линию по максимуму излучения при минимальной щели, но проведение измерений при максимальной щели монохроматора;
- д) юстировки высоты горелки и соотношения воздух/ацетилен перед каждой серией измерений по максимуму абсорбции одного из стандартных растворов сравнения.

Используются наиболее чувствительные линии поглощения элементов со следующими длинами волн: для свинца — 283,3 или 217 нм, для кадмия — 228,8 нм, для меди — 324,8 нм, для цинка — 213,9 нм, для железа — 248,3 нм. Выбор резонансной линии свинца зависит от технических характеристик лампы и спектрофотометра и проводится для данного прибора и лампы по критерию большего отношения сигнал/шум и по меньшему значению дрейфа чувствительности и нулевой линии.

6 Проведение измерений

6.1 Распыляя в пламя нулевой стандарт (при использовании концентрирования — его экстракт), устанавливают показания прибора на нуль. Затем в порядке возрастания концентрации измеряют абсорбцию стандартных растворов сравнения (или их экстрактов). В конце градуировки отмечают положение нулевой линии при распылении нулевого стандарта.

6.2 Измеряют абсорбцию небольшого числа (5—10) испытуемых и контрольных растворов, промывая после каждого измерения систему распылителя и горелки дистиллированной водой или нулевым стандартом (для экстрактов — эфиром) до возвращения сигнала к показаниям, близким к нулю. Повторяют точное измерение абсорбции нулевого стандарта и одного из стандартов сравнения, наиболее близкого по концентрации к испытуемым растворам. Если при этом не отмечается заметного смещения нулевой линии и изменения абсорбции стандарта, продолжают измерения абсорбции испытуемых растворов, периодически повторяя контроль дрейфа нуля и чувствительности и заканчивая измерения полной градуировкой.

Измерение абсорбции каждого раствора проводится не менее 2 раз.

6.3 Если в процессе измерений отмечается смещение нулевой линии или изменение чувствительности, каждую малую серию испытуемых растворов измеряют дважды в прямом и обратном порядке последовательности, начиная и заканчивая полной градуировкой. Объем серий определяется скоростью дрейфа: число растворов в серии должно быть таким, чтобы изменение абсорбции стандартов сравнения в последовательных градуировках не превышало 5 % отн. Если смещение нулевой линии не корректируется автоматическими устройствами, оно должно учитываться путем введения поправок к сигналам поглощения проб и стандартов. Дрейф нуля внутри каждой малой серии измерений считают линейным.

6.4 Определение предела обнаружения

После окончания измерений абсорбции полной серии испытуемых растворов проводят 20-кратное измерение абсорбции стандартного раствора с минимальной концентрацией или любого испытуемого раствора, или смеси остатков растворов с низкой концентрацией элемента. В зависимости от наличия дрейфа измерения проводят по 6.2 или по 6.3 — по той же методике, что и для испытуемых растворов. На основе полученной статистики рассчитывают стандартное (среднее квадратическое) отклонение от среднего значения для единичного измерения S_n , мкг/см³. Утроенное значение стандартного отклонения $3S_n$ считается пределом обнаружения элемента в растворе при $P = 0,99$.

Если в проведенной серии измерений присутствует не менее 10 растворов с концентрацией элемента ниже 0,2 мкг/см³, специальные измерения не проводят, а рассчитывают стандартное отклонение по формуле

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum(c'_i - c''_i)^2}{2k}},$$

где $(c'_i - c''_i)$ — расхождение параллельных измерений концентрации элемента в i -м растворе;
 k — количество растворов.

7 Обработка результатов

7.1 При наличии в приборе компьютерной системы расчета концентрации по значению абсорбции используют рекомендованные в технической инструкции прибора компьютерные программы. При ручной обработке данных строят график зависимости абсорбции от концентрации. Допускается применять линейную, кусочно-линейную или сглаженную нелинейную аппроксимацию градуировочной функции. Для каждой малой серии измерений при построении графика используют средние арифметические значения абсорбции стандартных растворов сравнения, полученные в двух градуировках (до и после измерений абсорбции испытуемых растворов) и исправленные на значение смещения нулевой линии. По графику определяют концентрацию элемента в испытуемых и контрольных растворах. Значения концентрации, более низкие, чем достигнутый предел обнаружения $3S_n$, считаются равными нулю. В расчетах используют среднеарифметические значения параллельных измерений.

7.2 Массовую долю элемента в пробе (m), млн⁻¹, рассчитывают по формуле

$$m = \frac{(c_x - c_k) \cdot Y \cdot K}{p},$$

где c_x — концентрация элемента в испытуемом растворе, мкг/см³;

c_k — среднеарифметическое значение концентрации элемента для параллельных контрольных растворов, мкг/см³;

Y — исходный объем испытуемого раствора, см³;

p — навеска пробы, г;

K — коэффициент разбавления.

7.3 Если разность ($c_x - c_k$) оказывается меньше предела обнаружения $3S_n$, то дается односторонняя оценка максимально возможной концентрации элемента в продукте в млн⁻¹

$$m_{\text{макс}} < \frac{3S_n \cdot Y \cdot K}{p \cdot \sqrt{n}},$$

где n — число параллельных измерений абсорбции испытуемого раствора.

7.4 За окончательный результат измерений принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений. Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

7.5 Допускаемое расхождение между двумя параллельными результатами, полученными в одной лаборатории в одной серии измерений, (сходимость r) зависит от массовой доли элемента в продукте и при $P=0,95$ не должно превышать значений, указанных в таблице 1.

Таблица 1

Элемент	Массовая доля элемента в продукте m , млн ⁻¹	Сходимость r , млн ⁻¹	Относительное стандартное отклонение сходимости $100S_r/m$, %
Свинец	0,01	0,0050	18
	0,1	0,025	9
	0,5	0,081	6
	1,0	0,130	5
Кадмий	0,01	0,0034	12
	0,1	0,017	6
	0,5	0,055	4
	1,0	0,090	3
Медь	0,5	0,22	16
	1,0	0,31	11
	10	0,76	3
	30	1,2	1
Цинк	1,0	0,34	12
	10	2,4	9
	50	9,6	7
	100	17	6
Железо	10	3,8	13
	50	9,3	7
	100	14	5
	200	20	4

7.6 Допускаемое расхождение между результатами испытаний, выполненных в двух разных лабораториях (воспроизводимость R), зависит от массовой доли элемента в продукте и при $P = 0,95$ не должно превышать значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2

Элемент	Массовая доля элемента в продукте m , мг^{-1}	Воспроизводимость R , мг^{-1}	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости $100S_R/m$, %
Свинец	0,01	0,014	50
	0,1	0,073	26
	0,5	0,24	17
	1,0	0,39	14
Кадмий	0,01	0,011	40
	0,1	0,056	20
	0,5	0,17	12
	1,0	0,27	9
Медь	0,5	0,40	29
	1,0	0,64	23
	10	3,0	11
	30	6,3	8
Цинк	1,0	0,73	26
	10	4,3	16
	50	15	11
	100	26	9
Железо	10	15	55
	50	38	27
	100	57	20
	200	84	15

Примечание — В интервалах между указанными в таблицах 1 и 2 уровнями допускается линейная интерполяция показателей сходимости и воспроизводимости. Если при испытаниях проводилось экстракционное концентрирование, то уровни, указанные в таблицах 1 и 2, сравниваются с условной концентрацией, учитывающей значение коэффициента концентрирования, то есть принимается $m_{\text{усл.}} = m/K$.

7.7 Возможные значения систематической составляющей погрешности измерений массовой доли свинца, кадмия, меди и цинка или железа в любой пробе при допускаемых методикой изменениях влияющих факторов не превышают $\pm 0,1 m$.

Ключевые слова: пищевые продукты, продовольственное сырье, токсичные элементы, методы анализа, атомно-абсорбционный анализ
