Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение содержания мышьяка и сурьмы в модельных средах и жидких пищевых продуктах, контактирующих с ПЭТ-тарой, методом атомной абсорбции

Методические указания
МУК 4.1.3564—19

Издание официальное

Москва • 2020

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение содержания мышьяка и сурьмы в модельных средах и жидких пищевых продуктах, контактирующих с ПЭТ-тарой, методом атомной абсорбции

Методические указания
МУК 4.1.3564—19

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** содержания мышьяка и сурьмы в модельных средах и жидких пищевых продуктах, контактирующих с ПЭТ-тарой, методом атомной абсорбции: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2020.—20 с.

ISBN 978–5–7508–1723–8

1. Разработаны ФБУН «Екатеринбургский медицинский-научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промышленных предприятий» (В. Б. Гурвич, Э. Г. Плотко, Т. Н. Штин, О. Е. Галашева).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 16 октября 2019 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.23

Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 29.01.2020

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 100 экз. Заказ 5

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 633-86-59

© Роспотребнадзор, 2020

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
16 октября 2019 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение содержания мышьяка и сурьмы в модельных средах и жидких пищевых продуктах, контактирующих с ПЭТ-тарой, методом атомной абсорбции

Методические указания МУК 4.1.3564—19

I. Область применения

1.1. Настоящие методические указания устанавливают атомно-абсорбционный метод определения содержания мышьяка и/или сурьмы, выделяющихся из упаковки – ПЭТ-тары (полиэтилентерефталат), в жидкие пищевые продукты и модельные среды[1], имитирующие жидкие пищевые продукты, в диапазоне:

- мышьяк: от 3,0 до 10 мкг/дм^3;
- сурьма: от 1,0 до 10 мкг/дм^3.

Метод основан на окислении всех присутствующих форм мышьяка и/или сурьмы до трёхвалентного состояния без предварительной минерализации анализируемых проб жидких пищевых продуктов и модельных сред, имитирующих жидкие пищевые продукты.

1.2. Методические указания предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, осуществляющих контроль качества и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, а также могут быть использованы организациями, аккредитованными в установленном порядке на проведение исследований продовольственного сырья, пищевых продуктов.

[1] Модельная среда – среда, имитирующая свойства пищевой продукции.

1.3. Методические указания носят рекомендательный характер.

II. Требования к показателям точности измерений

2.1. Метод измерений обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазоны измерений массовой концентрации элементов, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}$, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), $\pm \delta_{сл}$	Показатель точности границы относительной погрешности), $\pm \delta_л$, %
Мышьяк				
От 3 до 10 вкл.	5,3	19	12	36
Сурьма				
От 1 до 10 вкл.	6,8	19	13	39

III. Метод измерений

3.1. Метод основан на измерении атомной абсорбции паров мышьяка и/или сурьмы в кварцевой абсорбционной ячейке (гидридный метод).

Измерение массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы с атомизацией гидридов в кварцевой ячейке предусматривает обработку анализируемой пробы йодидом калия для перевода всех присутствующих форм мышьяка и сурьмы в мышьяк (III) и сурьму (III):

$$H_3AsO_4 + 3\ I^- + 2\ H_3O^+ = > H_3AsO_3 + I_3^- + 3\ H_2O;$$

$$H_3SbO_4 + 3\ I^- + 2\ H_3O^+ = > H_3SbO_3 + I_3^- + 3\ H_2O.$$

Восстановление их борогидридом натрия в летучие гидриды:

$$4\ AsO_3^{3-} + 3\ BH_4^- + 15\ H^+ \rightarrow 4\ AsH_3\uparrow + 3\ H_3BO_3 + 3\ H_2O;$$

$$4\ SbO_3^{3-} + 3\ BH_4^- + 15\ H^+ \rightarrow 4\ SbH_3\uparrow + 3\ H_3BO_3 + 3\ H_2O.$$

И перенос образовавшихся гидридов потоком аргона в кварцевую ячейку, расположенную в пламени горелки.

Возможны помехи от Cu, Fe, Pt и Ni.

IV. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам

4.1. При выполнении измерений применяют средства измерений, стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы, материалы, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Средства измерений, стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы и материалы[2]

Наименование средств измерений, стандартных образцов, вспомогательных устройств, реактивов и материалов	Обозначение и наименование документов, в соответствии с которыми выпускают СИ, стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы и материалы	Метрологические, технические характеристики. Требования к качеству реактивов	
1	2	3	
Средства измерений			
Весы высокого (II) класса точности	ГОСТ Р 53228	Наибольший предел взвешивания 220 г; дискретность 0,1 мг	
Мультиметр цифровой DT-932 N Номер в государственном реестре: № 58550	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Shenzhen Everbest Machinery Industry Co., Ltd.»	U, В	Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности
		6÷60	± (0,015$U_{изм}$ + 10 е.м.р.[3]) В
		600÷1000	± (0,02$U_{изм}$ + 10 е.м.р.) В
		υ, Гц	
		9,999÷99,99	± (0,015$υ_{изм}$ + 5 е.м.р.) Гц
		999,9 (Гц)÷ 999,9 (кГц)	± (0,012$υ_{изм}$ + 3 е.м.р.) Гц (кГц)
		10 МГц	± (0,015$υ_{изм}$ + 4 е.м.р.) кГц

[2] Примечание:

1. Допускается использование средств измерений и стандартных образцов утвержденных типов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

2. Допускается применение вспомогательного оборудования, отличного от указанного, с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

3. Допускается применение реактивов с характеристиками не хуже указанных.

[3] е.м.р. – единица младшего разряда.

Продолжение табл. 2

1	2	3
Спектрометр атомно-абсорбционный ContrAA 700 Номер в государственном реестре: № 44249	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Analitik Jena AG»	Спектральный диапазон: (185÷900) нм. Относительное СКО случайной составляющей погрешности, не более 3 %
Пипетки градуированные исполнения 1-1-2-1	ГОСТ 29227	Вместимость 1.0 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 0{,}01$ $см^3$
Пипетки градуированные исполнения 1-1-2-10	ГОСТ 29227	Вместимость 10 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 0{,}10$ $см^3$
Пипетки с одной отметкой исполнения 2-2-1	ГОСТ 29169	Вместимость 1 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 0{,}015$ $см^3$
Пипетки с одной отметкой исполнения 2-2-5	ГОСТ 29169	Вместимость 5 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 0.03$ $см^3$
Пипетки с одной отметкой исполнения 2-2-10	ГОСТ 29169	Вместимость 10 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 0.04$ $см^3$
Колбы мерные 2-25-2	ГОСТ 1770	Вместимость 25 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 0.08$ $см^3$
Колбы мерные 2-50-2	ГОСТ 1770	Вместимость 50 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 0{,}12$ $см^3$
Колбы мерные 2-100-2	ГОСТ 1770	Вместимость 100 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 0{,}20$ $см^3$
Колбы мерные 2-250-2	ГОСТ 1770	Вместимость 250 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 0{,}30$ $см^3$
Колбы мерные 2-2000-2	ГОСТ 1770	Вместимость 2000 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 1.20$ $см^3$

Продолжение табл. 2

1	2	3
Цилиндр 1-100-2	ГОСТ 1770	Вместимость 100 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 1{,}00$ $см^3$
Цилиндр 1-250-2	ГОСТ 1770	Вместимость 250 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 2{,}00$ $см^3$
Цилиндр 1-500-2	ГОСТ 1770	Вместимость 250 $см^3$. Предел допускаемой погрешности вместимости: $\Delta = \pm 5.00$ $см^3$
Стандартные образцы		
Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава раствора ионов мышьяка (III)	ГСО 7264—96	Аттестованное значение 0,100 мг/$см^3$. Предел допускаемой относительной погрешности (при $P = 0{,}95$): ± 1,0 %
ГСО состава раствора ионов сурьмы (III)	ГСО 8402—2003	Аттестованное значение 1.0 мг/$см^3$. Предел допускаемой относительной погрешности (при $P = 0.95$): ± 1.0 %
Вспомогательные устройства		
Воронка	ГОСТ 25336	
Стакан В-1-50 ТС	ГОСТ 25336	Вместимость 50 $см^3$
Стакан В-1-100 ТС	ГОСТ 25336	Вместимость 100 $см^3$
Стакан В-1-500 ТС	ГОСТ 25336	Вместимость 500 $см^3$
Стакан В-1-1000 ТС	ГОСТ 25336	Вместимость 1000 $см^3$
Груша резиновая (спринцовка) № 1		
Палочка стеклянная лабораторная		
Реактивы		
Соляная кислота	ГОСТ 3118	ч.д.а.
Калий йодистый	ГОСТ 4232	ч.д.а.
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328	ч.д.а.
Тиомочевина	ГОСТ 6344	ч.д.а.
Натрия борогидрид	Panreac-AppliChem. Каталожный номер: 163314.1608	96 %
Вода для лабораторного анализа	ГОСТ Р 52501	1 степени чистоты
Материалы		
Аргон	ГОСТ 10157 ТУ 2114-004-37925891	высокой чистоты

V. Требования безопасности

5.1. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004; также должны соблюдаться требования по электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности ГОСТ 12.1.005.

Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать гигиенических нормативов[4].

VI. Требования к квалификации операторов

6.1. К выполнению измерений допускаются специалисты (инженер или лаборант), имеющие соответствующую квалификацию по выполнению химических и аналитических работ, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки.

VII. Условия выполнения измерений

7.1. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С (20 ± 5);

– атмосферное давление, кПа (мм. рт. ст.) 84,0÷106,7 (630÷800);

– относительная влажность воздуха, %, не более 80.

7.2. Электропитание при выполнении измерений в лаборатории и проведении отбора проб:

– напряжения питания, В (220^{+22}_{-33});

– частота, Гц (50 ± 1).

VIII. Подготовка к выполнению измерений

8.1. Чистота воды

При выполнении измерений используют воду для лабораторного анализа 1 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. *Раствор борогидрида натрия, 3% $NaBH_4$ + 1% NaOH (основной раствор восстановителя).*

---

[4] ГН 2.2.5.3532—18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»; ГН 2.2.5.2308—07 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

Помещают 2,5 г гидроксида натрия в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют примерно в 50 $см^3$ воды для лабораторного анализа 1 степени чистоты. Затем добавляют 7,5 г борогидрида натрия, после его растворения доводят раствор в колбе до метки водой для лабораторного анализа 1 степени чистоты.

Раствор можно хранить в холодильнике 4—6 недель.

8.2.2. *Раствор борогидрида натрия, 1% $NaBH_4$ + 0,3% NaOH (рабочий раствор восстановителя).*

В стакан вместимостью 500 $см^3$ с помощью мерного цилиндра вместимостью 250,0 $см^3$ отмеряют 100,0 $см^3$ раствора борогидрида натрия, приготовленного по п. 9.2.1 и доводят до 300 $см^3$ водой для лабораторного анализа 1 степени чистоты, перемешивают раствор стеклянной палочкой.

Применяют свежеприготовленный раствор.

8.2.3. *Приготовление стабилизатора для мышьяка и сурьмы: 5% KI/тиомочевина.*

Помещают 2,5 г йодида калия и 2,5 г тиомочевины в стакан вместимостью 100 $см^3$, растворяют в 50 $см^3$ воды для лабораторного анализа 1 степени чистоты, перемешивают раствор стеклянной палочкой.

Раствор хранят до изменения внешнего вида в холодильнике несколько дней.

8.2.4. *Раствор соляной кислоты, 3%.*

В мерную колбу вместимостью 2 000 $см^3$ с помощью мерного цилиндра вместимостью 250 $см^3$ помещают 140 $см^3$ соляной кислоты (с = 1,198 $г/см^3$) и доводят до метки водой для лабораторного анализа 1 степени чистоты. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

Раствор хранят до изменения внешнего вида.

8.2.5. *Основной градуировочный раствор ионов сурьмы (III) с массовой концентрацией 100 $мг/дм^3$ (раствор № 1).*

Основной градуировочный раствор (№ 1) готовят из соответствующего ГСО раствора ионов сурьмы (III) в соответствии с рекомендацией в инструкции по применению.

Вскрывают ампулу ГСО, содержащего 1 $мг/см^3$ ионов сурьмы (III). Осторожно пипеткой переносят 5,00 $см^3$ ГСО в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки 3%-м водным раствором соляной кислоты (п. 8.2.4) и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор № 1 содержит (100,00 ± 1,20) $мг/дм^3$ ионов сурьмы (III).

Раствор хранят в посуде из темного стекла в течение 3 месяцев при температуре от 2 до 10 °С.

8.2.6. *Рабочий градуировочный раствор ионов сурьмы (III) с массовой концентрацией 1 мг/дм^3 (раствор № 2).*

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки переносят 1,00 см^3 раствора № 1, доводят до метки 3%-м водным раствором соляной кислоты (п. 8.2.4) и перемешивают. Концентрация ионов сурьмы (III) в полученном градуировочном растворе № 2 – (1,00 ± 0,02) мг/дм^3.

Раствор хранят в посуде из темного стекла в течение 1 месяца при температуре от 2 до 10 °С.

8.2.7. *Рабочий градуировочный раствор ионов сурьмы (III) с массовой концентрацией 0,1 мг/дм^3 (раствор № 3).*

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки переносят 10,00 см^3 раствора № 2, доводят до метки 3%-м водным раствором соляной кислоты (п. 8.2.4) и перемешивают.

Концентрация ионов сурьмы (III) в полученном градуировочном растворе № 3 – (0,100 ± 0,002) мг/дм^3.

Раствор хранят в посуде из темного стекла в течение 1 месяца при температуре от 2 до 10 °С.

8.2.8. *Рабочий градуировочный раствор ионов мышьяка (III) с массовой концентрацией 1 мг/дм^3 (раствор № 4).*

Рабочий градуировочный раствор (№ 4) готовят из соответствующего ГСО раствора ионов мышьяка (III) в соответствии с рекомендацией в инструкции по применению.

Вскрывают ампулу ГСО, содержащего 0,1 мг/см^3 ионов мышьяка (III). Осторожно пипеткой переносят 1,00 см^3 ГСО в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки 3%-м водным раствором соляной кислоты (п. 8.2.4) и перемешивают. Полученный рабочий градуировочный раствор № 4 содержит (1,00 ± 0,02) мг/дм^3 ионов мышьяка (III).

Раствор хранят в посуде из темного стекла в течение 1 месяца при температуре от 2 до 10 °С.

8.2.9. *Рабочий градуировочный раствор ионов мышьяка (III) с массовой концентрацией 0,1 мг/дм^3 (раствор № 5).*

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки переносят 10,00 см^3 раствора № 4, доводят до метки 3%-м водным раствором соляной кислоты (п. 8.2.4) и перемешивают. Концентрация ионов мышьяка (III) в полученном градуировочном растворе № 5 – (0,100 ± 0,002) мг/дм^3.

Раствор хранят в посуде из темного стекла в течение 1 месяца при температуре от 2 до 10 °С.

8.2.10. *Раствор азотной кислоты с объемной долей 1 : 1.*

Раствор азотной кислоты 1 : 1 готовят разбавлением концентрированной азотной кислоты. Для приготовления 1 000 см^3 раствора берут

500,0 см^3 концентрированной азотной кислоты (удельный вес 1,51 г/см^3), отмеренной цилиндром. Отмеренный объем кислоты осторожно при перемешивании вливают в 500 см^3 воды для лабораторного анализа 1 степени чистоты в термостойком стакане вместимостью 1 000 см^3 при охлаждении. Тщательно перемешивают.

Раствор хранят до изменения внешнего вида.

8.3. Подготовка посуды

Всю используемую для хранения и измерения проб посуду промывают азотной кислотой, разбавленной водой в соотношении 1 : 1 (п. 8.2.10), затем большим количеством водопроводной воды и в заключение ополаскивают три-четыре раза водой для лабораторного анализа 1 степени чистоты.

8.4. Подготовка спектрометра к работе

Спектрометр готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

Подсоединяют гибкую отводную трубку аргоновой магистрали прибора к входному отверстию генератора.

К выходу генератора посредством гибкой трубки (далее – газоотводная трубка) присоединяют наконечник (стеклянный или пластмассовый) для переноса летучих гидридов в кварцевую абсорбционную ячейку, размещаемую в пламени горелки.

Устанавливают режим работы генератора (ручной или автоматический) в соответствии с руководством по эксплуатации.

Рекомендуемые условия определения мышьяка и сурьмы для модели спектрометра AAS ContrAA 700[5] приведены в таблице 3.

Таблица 3

Пример условий измерений мышьяка и сурьмы на спектрометре

Элемент	Длина волны, нм
Мышьяк	193,6960
Сурьма	217,5815

8.5.1. Установление градуировочной зависимости

Градуировочные растворы мышьяка и сурьмы, используемые для построения градуировочной характеристики, готовят в соответствии с таблицами 4—5.

[5] Примечание: допускается использование средств измерений и стандартных образцов утвержденных типов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

Растворы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 250 $см^3$.

Объем раствора в каждой колбе доводят до метки 3%-м водным раствором соляной кислоты (п. 8.2.4) и тщательно перемешивают.

Растворы готовят в день использования.

Таблица 4

Приготовление градуировочных растворов мышьяка (III)

Номер градуировочного раствора	0	1	2	3	4	5
Объем рабочего градуировочного раствора ионов мышьяка (III), $см^3$ (№ 4)	–		1.0	1.5	2.0	2.5
Объем рабочего градуировочного раствора ионов мышьяка (III), $см^3$ (№ 5)	–	7,5			–	–
Концентрация мышьяка (III) в градуировочном растворе, $мкг/дм^3$	–	3	4	6	8	10

Таблица 5

Приготовление градуировочных растворов сурьмы (III)

Номер градуировочного раствора	0	1	2	3	4	5
Объем рабочего градуировочного раствора ионов сурьмы (III), $см^3$ (№2)	–	–	–	–	1,5	2.5
Объем рабочего градуировочного раствора ионов сурьмы (III), $см^3$ (№3)	–	2.5	7.5	10	–	–
Концентрация сурьмы (III) в градуировочном растворе, $мкг/дм^3$	–	1	3	4	6	10

Для выполнения измерений с генерацией гидридов сначала проводят обработку градуировочных растворов йодидом калия: пипеткой с одной отметкой отбирают по 10,00 $см^3$ градуировочных образцов, помещают их в мерные колбы вместимостью 25,00 $см^3$, приливают по 1,00 $см^3$ соляной кислоты (с = 1,198 $г/см^3$) и 1,00 $см^3$ стабилизатора (5 % KI/тиомочевина) по п. 8.2.3, перемешивают. Выдерживают 60 мин при комнатной температуре.

8.5.2. Для установления градуировочных зависимостей с атомизацией гидридов в пламени выполняют измерения аналитического сигнала раствора холостого опыта, представляющего собой 3%-й водный раствор соляной кислоты (п. 8.2.4). Далее выполняют не менее двух измерений градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций в соответствии с п. 10.1. Средние значения аналитического сигнала используются для расчета градуировочных зависимостей.

Примечание. Если программным обеспечением спектрометра предусмотрен автоматический расчет, при построении градуировочной зависимости руководствуются инструкцией по эксплуатации применяемого средства измерений.

8.5.3. Градуировочные зависимости устанавливают перед измерением массовых концентраций мышьяка и сурьмы в анализируемых пробах, а также после замены кварцевой абсорбционной ячейки или спектральной лампы.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят согласно руководству по эксплуатации спектрометра или по п. 13.1.2.

IX. Подготовка анализируемых проб для последующего определения в них гидридов мышьяка и сурьмы

9.1. Исследования (измерения) мышьяка и сурьмы в жидких пищевых продуктах и/или модельных средах проводят гидридным методом.

Гидридный метод включает реакцию подкисленного анализируемого образца (модельной смеси или жидкого пищевого продукта) с восстановителем – борогидридом натрия. При этом мышьяк и сурьма восстанавливаются до летучих гидридов (AsH_3 и SbH_3).

Окисленная форма аналита (мышьяка и сурьмы) существенно влияет на чувствительность метода. Чтобы убедиться, что весь аналит находится в одной окисленной форме, проводят пробоподготовку жидких пищевых продуктов и/или модельных сред без предварительной минерализации анализируемых проб.

Модельные среды выбирают в зависимости от того, для контакта с какими пищевыми продуктами предназначается использование данного изделия – ПЭТ-тары. Для жидких пищевых продуктов, контактирующих с тарой, в качестве модельных сред используют воду для лабораторного анализа 1 степени чистоты или 2 % раствор лимонной кислоты. Исследование упаковки, заполненной модельным раствором, проводят при определенной экспозиции и температурном режиме в соответствии требованиями к упаковке[6].

Для подготовки к анализу жидких пищевых продуктов и/или модельных сред пипеткой с одной отметкой отбирают 10,00 $см^3$ анализируемого образца. Помещают аликвоту анализируемого образца в мерную колбу вместимостью 25,00 $см^3$, приливают 1,00 $см^3$ соляной кислоты (c = 1,198 $г/см^3$), перемешивают. Прибавляют 1,00 $см^3$ стабилизатора: 5%-го водного раствора KI/тиомочевины по п. 8.2.3, перемешивают и выдерживают при комнатной температуре 60 мин.

---

[6] Технический регламент Таможенного союза «О безопасности упаковки» (ТР ТС 005/2011).

X. Выполнение измерений

10.1. Для выполнения измерений с атомизацией гидридов в аргоновом пламени устанавливают в генератор спектрометра емкости с боргидридом натрия (рабочий раствор восстановителя) по п. 8.2.2 и 3%-м водным раствором соляной кислоты по п. 8.2.4. Настраивают генератор на подачу раствора пробы в реактор для образования гидридов в соответствии с инструкцией по эксплуатации атомно-абсорбционного спектрометра. Входную трубку генератора опускают в раствор пробы, подготовленный по п. 9.1. К выходу генератора посредством газоотводной трубки присоединяют кварцевую абсорбционную ячейку, размещаемую в пламени горелки. Затем выполняют измерения в соответствии с руководством по эксплуатации атомно-абсорбционного спектрометра. Одновременно с серией анализируемых проб через весь ход анализа проводят «холостую» пробу, используя 3%-й водный раствор соляной кислоты.

XI. Обработка результатов измерений

11.1. Массовую концентрацию мышьяка и/или сурьмы X, мкг/дм^3, в анализируемой пробе рассчитывают по градуировочной зависимости за вычетом результата измерений «холостой» пробы, используя программное обеспечение спектрометра.

XII. Оформление результатов измерений

12.1. Результат измерений по настоящей методике в документах, предусматривающих ее использование, представляют в виде:

$$(X_{ср.} \pm Д_л)\ \text{мкг/дм}^3\ (P = 0{,}95),\ \text{где} \qquad (1)$$

$X_{ср.}$ – среднее арифметическое значение двух параллельных результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_л$ (п. 13.3.3, формула 5), при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с п. 13.3.5;

$\Delta_л$ – значение абсолютной погрешности, мкг/дм^3, рассчитанное по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot X_{ср.},\ \text{где} \qquad (2)$$

$\delta_л$ – показатель точности (границы относительной погрешности), приведенный в табл. 1, %.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности, которые не должны содержать более двух значащих цифр.

XIII. Контроль точности результатов измерений

13.1. Общие положения

13.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– контроль стабильности градуировочной характеристики;

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2. Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики

13.2.1. Стабильность градуировочной характеристики контролируют не реже чем через каждые 15 проб.

13.2.2. Для этого проводят по два параллельных измерения градуировочных растворов, приготовленных по п. 8.5, вычисляют относительное отклонение средней концентрации, найденной по градуировочной характеристике, от номинального значения концентрации градуировочного раствора. Используют не менее двух градуировочных растворов мышьяка и/или сурьмы с массовой концентрацией, близкой к началу и концу градуировочной характеристики.

13.2.3. Градуировочная зависимость признается стабильной, если для обоих градуировочных растворов выполняется условие:

$$|C - C_к| \le \delta_{гр.} \cdot C \cdot 0{,}01, \text{ где} \qquad (3)$$

C – действительное значение массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в градуировочном растворе, мкг/дм^3;

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в этом же градуировочном растворе, мкг/дм^3;

$\delta_{гр.}$ – относительная погрешность построения градуировочной характеристики:

– для мышьяка – 22 %;

– для сурьмы – 18 %.

В случае невыполнения условия (3) для обоих градуировочных растворов проводят повторную градуировку прибора. Если условие (3) не выполняется только для одного градуировочного раствора, то этот раствор измеряют повторно. Если при повторном измерении условие (3) выполняется, то градуировочная характеристика считается стабильной, если условие не выполняется, то проводят повторную градуировку прибора.

При использовании программного обеспечения атомно-абсорбционного спектрометра проводят проверку линейности градуировочной характеристики по коэффициенту корреляции.

Градуировочная характеристика должна в таком случае соответствовать линейной зависимости с коэффициентом корреляции не менее 0,95.

13.3. Алгоритм проведения контрольной процедуры при контроле повторяемости

13.3.1. Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу модельной среды делят на две части и выполняют измерения в соответствии с п. 9.1 и п. 10.1.

13.3.2. Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/дм^3 рассчитывают по формуле:

$$r_к = X_1 - X_2, \text{ где} \quad (4)$$

X_1, X_2 – результаты единичных измерений (параллельных определений) массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в модельной среде, мкг/дм^3.

13.3.3. Предел повторяемости $r_п$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \text{ где} \quad (5)$$

σ_r – показатель повторяемости, мкг/дм^3 (табл. 1).

13.3.4. Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию:

$$r_к \leq r_п. \quad (6)$$

13.3.5. При несоблюдении условия (6) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля – критическим диапазоном $CR_{0,95}(4) = 3{,}6\ y_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.4.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация мышьяка и/или сурьмы в модельной среде превышает величину концентрации, соответствующую нижнему пределу диапазона измерений массовой концентрации не менее чем в два раза (чтобы при разбавлении пробы не получить значение массовой концентрации меньше, чем нижняя граница диапазона измерений определяемого компонента). В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно п. 13.5.

Для введения добавок используют ГСО состава раствора ионов мышьяка (III) и/или сурьмы (III) (табл. 2).

13.4.2. Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K_n.

13.4.3. Результат контрольной процедуры $K_к$, мкг/дм^3 рассчитывают по формуле:

$$K_к = X_{ср.}^{//} + (\eta - 1) * X_{ср.}^{/} - X_{ср.} - C, \text{ где} \quad (7)$$

$X_{ср}^{//}$ – результат контрольного измерения – среднеарифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мкг/дм^3;

$X_{ср}^{/}$ – результат контрольного измерения – среднеарифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в пробе, разбавленной в η раз, мкг/дм^3;

$X_{ср}$ – результат измерения – среднее арифметическое значение результатов параллельных контрольных измерений массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в исходной пробе, мкг/дм^3;

C – массовая концентрация добавки, мкг/дм^3.

13.4.4. Норматив контроля K_n, рассчитывают по формуле:

$$K_n = \sqrt{\Delta_{X_3''}^2 + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta_{X_3'}^2 + \Delta_{X_3}^2}, \text{ где} \quad (8)$$

$\pm \Delta_{X_3''}^2$, $\pm \Delta_{X_3'}^2$, $\pm \Delta_{X_3}^2$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории (табл. 1), соответствующие массовой концентрации мышьяка в разбавленной пробе с добавкой, разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно, рассчитанные по формуле (2), мкг/дм^3.

13.4.5. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$K_к \leq K_п \quad (9)$$

В таком случае процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.5. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.5.1. Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K_п$. В качестве образцов для контроля используют пробы модельной среды.

13.5.2. Результат контрольной процедуры $K_к$, мкг/дм^3 рассчитывают по формуле:

$$K_к = X_{ср.}^{///} - X_{ср.} - C, \text{ где} \quad (10)$$

$X_{ср}^{///}$ – среднее арифметическое результатов контрольных параллельных измерений массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3.

$X_{ср}$ – результат измерения – среднее арифметическое результатов контрольных параллельных определений массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в исходной пробе, мкг/дм^3;

C – концентрация добавки, мкг/дм^3.

13.5.3. Норматив контроля погрешности $K_п$ рассчитывают по формуле:

$$K_п = \sqrt{\Delta^2_{X_д''} + \Delta^2_{X_д}}, \text{ где} \quad (11)$$

$\pm\Delta^2_{X_д''}$, $\pm\Delta^2_{X_д}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и соответствующие массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в пробе с известной добавкой и исходной пробе соответственно, рассчитанные по формуле (2), мкг/дм^3.

13.5.4. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$K_к \leq K_п, \quad (12)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.6. Алгоритм проведения контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности

13.6.1. Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют для результатов измерений, полученных в соответствии с методикой в условиях внутрилабораторной прецизионности (разные исполнители, и (или) разное время, и (или) разные наборы средств измерений и т. д.). В качестве образцов для контроля используют пробы модельной среды.

13.6.2. Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении следующего условия:

$$\left|X_{cp1} - X_{cp2}\right| \le R_л, \text{ где} \qquad (13)$$

X_{cp1} и X_{cp2} – результаты измерений массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в образцах для контроля, мкг/дм^3, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности;

$R_л$ – абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/дм^3, рассчитываемое по формуле:

$$R_л = 0{,}01 \cdot \sigma_{Rл} \cdot 2{,}77 \cdot X, \text{ где} \qquad (14)$$

X – среднее арифметическое значение контрольных результатов измерений массовой концентрации мышьяка и/или сурьмы в образцах для контроля, мкг/дм^3,

$\sigma_{Rл}$ – относительное значение показателя внутрилабораторной прецизионности (табл. 1), %.

13.6.3. При выполнении условия (14) говорят об удовлетворительной внутрилабораторной прецизионности результатов измерений.

При превышении предела внутрилабораторной прецизионности анализ повторяют. При повторном превышении указанного предела выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Нормативные и методические документы

1. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности упаковки» (ТР ТС 005/2001).

2. ГН 2.2.5.3532—18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

3. ГН 2.2.5.2308—07 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

4. ГОСТ Р 12.1.019 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

5. ГОСТ 12.4.253 «Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические требования».

6. ГОСТ Р 52501 «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

7. ГОСТ Р 53228 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

8. ГОСТ 12.4.251 «Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от растворов кислот. Технические требования».

9.ГОСТ Р ИСО 5725-1 – ГОСТ Р ИСО 5725-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

10. ГОСТ OIML R 76-1 «Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

11. ГОСТ 8.315 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения».

12. ГОСТ 12.1.004 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования».

13. ГОСТ 12.1.005 «Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

14. ГОСТ 1770 «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия».

15. ГОСТ 3118 «Реактивы. Кислота соляная. Технические условия».

16. ГОСТ 4232 «Реактивы. Калий йодистый. Технические условия».

17. ГОСТ 4328 «Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия».

18. ГОСТ 6344 «Реактивы. Тиомочевина. Технические условия».

19. ГОСТ 10157 «Аргон газообразный и жидкий. Технические условия».

20. ГОСТ 17433 «Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности».

21. ГОСТ 23932 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия».

22. ГОСТ 25336 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры».

23. ГОСТ 29169 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой».

24. ГОСТ 29227 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования».

25. ГОСТ 32686 «Бутылки из полиэтилентерефталата для пищевых жидкостей. Общие технические условия».

26. ГОСТ ИСО/МЭК 17025 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

27. ТУ 25-2021.003 «Термометры ртутные стеклянные лабораторные. Технические условия».

28. ТУ 2114-004-37925891 «Аргон газообразный высокой чистоты. Технические условия».

gost.e-ecolog.ru