ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ EN 14546-2015

ПРОДУКЦИЯ ПИЩЕВАЯ

Определение следовых элементов. Определение общего мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов после сухого озоления

ПРАДУКЦЫЯ ХАРЧОВАЯ

Вызначэнне следавых элементаў. Вызначэнне агульнага мыш'яку метадам атамна-абсарбцыйнай спектраметрыі з генерацыяй гідрыдаў пасля сухога азалення

(EN 14546:2005, IDT)

Настоящий государственный стандарт СТБ EN 14546-2015 идентичен EN 14546:2005 и воспроизведен с разрешения CEN/CENELEC, Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels. Все права по использованию европейских стандартов в любой форме и любым способом сохраняются во всем мире за CEN/CENELEC и его национальными членами, и их воспроизведение возможно только при наличии письменного разрешения CEN/CENELEC в лице Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь.

Издание официальное

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 664:543.632.471(083.74)(476) МКС 67.050 КП 06 IDT

Ключевые слова: продукция пищевая, определение следовых элементов, определение общего мышьяка, метод атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов, сухое озоление

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 25 мая 2015 г. № 29

3 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 14546:2005 Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of total arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS) after dry ashing (Продукты пищевые. Определение содержания микроэлементов. Определение общего содержания мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии образованного гидрида (HGAAS) после сухого озоления).

Европейский стандарт разработан техническим комитетом CEN/TC 275 «Анализ продуктов питания. Горизонтальные методы» Европейского комитета по стандартизации CEN.

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

В стандарт внесено следующее редакционное изменение: наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования международного стандарта с целью применения обобщающего понятия в наименовании стандарта в соответствии с ТКП 1.5-2004(04100).

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылки на европейский стандарт актуализированы.

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2015

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 1
4 Реактивы 1
5 Инструменты и оборудование 3
6 Методика анализа 3
6.1 Предварительная подготовка 3
6.2 Навеска пробы 3
6.3 Сухое озоление 3
6.4 Атомно-абсорбционная спектрометрия с генерацией гидридов 4
7 Расчеты 4
8 Прецизионность 4
8.1 Общие требования 4
8.2 Повторяемость 4
8.3 Воспроизводимость 5
9 Протокол испытаний 5
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных сличений 6
Библиография 7
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту 8

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ПРОДУКЦИЯ ПИЩЕВАЯ
Определение следовых элементов. Определение общего мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов после сухого озоления

ПРАДУКЦЫЯ ХАРЧОВАЯ
Вызначэнне следовых элементаў. Вызначэнне агульнага мыш'яку метадам атамна-абсарбцыйнай спектраметрыі з генерацыяй гідрыдаў пасля сухога азалення

Foodstuffs
Determination of trace elements. Determination of total arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry after dry ashinglity

Дата введения 2015-12-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего содержания мышьяка в пищевой продукции с применением атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов (далее – ГГААС) после сухого озоления.

Те виды пищевой продукции, для контроля которых предусмотрены специализированные европейские стандарты, исключаются из области действия настоящего горизонтального стандарта. Химик-аналитик, проводящий исследования, обязан проверять наличие соответствующих вертикальных стандартов.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

EN 13804:2013 Продукты пищевые. Определение элементов и их химических соединений. Общие положения и специальные требования

3 Сущность метода

Пробы, подвергнутые воздействию азотной кислоты и химического модификатора, выпаривают до получения сухого остатка, а затем, с постепенным увеличением нагрева, минерализуют при температуре 425 °С. Полученную золу растворяют в соляной кислоте и выполняют количественное определение методом ГГААС по спектральной линии мышьяка с длиной волны 193,7 нм [1].

Внимание! Применение настоящего стандарта может быть сопряжено с использованием опасных материалов, методов и оборудования. Настоящий стандарт не ставит своей задачей рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением. Пользователь стандарта берет на себя ответственность за установление соответствующей практики в части соблюдения правил гигиены и требований техники безопасности, а также за оценку применимости действующих законодательных ограничений до начала использования документа.

4 Реактивы

4.1 Общие положения

Концентрация мышьяка в используемых реактивах и воде должна быть настолько низкой, чтобы это не оказывало влияния на результаты определения.

Издание официальное

4.2 Соляная кислота

4.2.1 Соляная кислота, концентрация не ниже 30 %, плотность приблизительно ρ (HCl) = 1,15 г/мл.

4.2.2 Раствор соляной кислоты, $c \approx 6$ моль/л.

Разбавляют 500 мл соляной кислоты (4.2.1) водой в соотношении 1 + 1 по объему.

4.3 Азотная кислота, концентрация не ниже 65 % (массовая доля), плотность приблизительно ρ (HNO_3) = 1,4 г/мл.

4.3.1 Раствор азотной кислоты 1, w = 32 % [1)]

Для приготовления раствора смешивают азотную кислоту (4.3) с водой в соотношении 1 + 1 по объему.

4.3.2 Раствор азотной кислоты 2, w = 6,5 % [1)]

Для приготовления раствора смешивают азотную кислоту (4.3) с водой в соотношении 1 + 9 по объему.

4.3.3 Раствор азотной кислоты 3, w = 3,3 % [1)]

Для приготовления раствора смешивают азотную кислоту (4.3) с водой в соотношении 1 + 19 по объему.

4.4 Магния оксид, w = не менее 90 % [1)].

4.5 Магния нитрат гексагидрат, w = не менее 98 % [1)].

4.6 Химический модификатор

Приготавливают суспензию 20 г магния нитрата гексагидрата (4.5) и 2 г магния оксида (4.4) в 100 мл воды.

4.7 Натрия гидроксид, w = не менее 95 % [1)].

4.8 Калия йодид, w = не менее 99,5 % [1)].

4.9 Аскорбиновая кислота, w = не менее 99,7 % [1)].

4.10 Раствор для предварительного восстановления

Растворяют 5 г калия йодида (4.8) и 5 г аскорбиновой кислоты (4.9) в 100 мл воды.

4.11 Основной раствор мышьяка, в азотной кислоте, со значением массовой концентрации ρ(As (V)) = 1000 мг/л. Рекомендуется использовать сертифицированные основные растворы.

4.12 Градуировочные растворы мышьяка

4.12.1 Промежуточный градуировочный раствор

Приготавливают из основного раствора (4.11) промежуточный градуировочный раствор с концентрацией 25 мкг/л в HCl (4.2.2).

4.12.2 Градуировочные растворы

Берут одну аликвоту промежуточного градуировочного раствора (например, 3 мл для получения конечной концентрации 3 мкг/л) и доводят объем до 5 мл, используя HCl (4.2.2). Добавляют 5 мл раствора для предварительного восстановления (4.10). Спустя 30 мин доводят общий объем до 25 мл, используя HCl (4.2.2). Аналогичным образом приготавливают не менее трех градуировочных растворов с различными значениями концентрации плюс нулевая точка кривой. Выбранные значения концентрации не должны выходить за пределы линейного диапазона градуировочной кривой, полученной для мышьяка.

4.13 Натрия борогидрид, w = не менее 96 % [1)].

4.14 Натрия гидроксид, w = не менее 98 % [1)].

4.15 Раствор натрия борогидрида

Концентрация данного восстанавливающего раствора может варьироваться в зависимости от применяемой системы генерации гидридов и от рекомендаций изготовителя, приведенных в руководстве по эксплуатации оборудования. При необходимости раствор фильтруют. Свежий раствор приготавливают ежедневно.

[1)] w – массовая доля.

5 Инструменты и оборудование

5.1 Общие положения

Для снижения риска загрязнения все оборудование, непосредственно контактирующее с пробой и растворами, требует тщательной предварительной обработки в соответствии с EN 13804.

5.2 Программируемая муфельная печь

Печь с микропроцессорным управлением либо муфельная печь, оснащенная терморегулятором.

5.3 Атомно-абсорбционный спектрометр

Оборудован кварцевой кюветой с электрическим подогревом и приставкой для генерации гидридов с проточной инжекцией или без нее.

5.4 Лампа для определения мышьяка

Лампа с полым катодом или безэлектродная газоразрядная лампа.

5.5 Нагревательная плита или песчаная баня

Со ступенчатым контролем нагрева.

5.6 Применяемые средства измерений должны пройти метрологический контроль в соответствии с законодательством Республики Беларусь. Испытательное оборудование подлежит аттестации.

6 Методика анализа

6.1 Предварительная подготовка

Гомогенизируют пробу в соответствии с EN 13804.

6.2 Навеска пробы

Помещают навеску массой от 250 до 1000 мг сухой пробы или эквивалентное ей количество пробы, содержащей влагу, в высокий лабораторный стакан из термостойкого стекла емкостью не менее 200 мл.

6.3 Сухое озоление

6.3.1 Метод озоления

Добавляют 2,5 мл химического модификатора (4.6) на каждые 250 мг сухой пробы. Чтобы избежать выпадения осадка, при добавлении химического модификатора суспензию встряхивают. Затем добавляют 5 мл азотной кислоты (4.3.1) и выпаривают смесь на песчаной бане (5.5) до получения сухого остатка. Температуру при выпаривании повышают медленно и плавно, чтобы не допустить вскипания, образования пены, выплескивания или разбрызгивания смеси.

Накрывают стеклянный лабораторный стакан часовым стеклом и помещают его в муфельную печь с начальным значением температуры, не превышающим 150 °С. Повышают температуру до (425 ± 25) °С со скоростью не более 50 °С/ч и выдерживают это значение в течение 12 ч. Скорость повышения температуры должна быть установлена на уровне, рекомендованном для того, чтобы избежать частичной потери исследуемого материала. Извлекают емкость из печи и дают ей остыть.

Процедуру озоления повторяют до полного озоления пробы. Для этого добавляют 5 мл азотной кислоты (4.3.2), выпаривают ее на песчаной бане и снова помещают озоляемую пробу в муфельную печь, добиваясь того, чтобы полученная зола была белой или серой либо имела лишь незначительный посторонний оттенок (необходимое количество повторений зависит от типа пробы).

6.3.2 Растворение озоленной пробы

Добавляют в емкость 1 мл воды для увлажнения золы, а затем 5 мл соляной кислоты (4.2.2) и следят за тем, чтобы вся зола вступила в контакт с кислотой. После этого добавляют 5 мл раствора для предварительного восстановления (4.10). Спустя 30 мин доводят общий объем до 25 мл, используя раствор соляной кислоты (4.2.2).

При необходимости перед разбавлением до нужного объема пробы фильтруют. Деконтаминирование фильтра выполняют путем начальной промывки азотной кислотой (4.3.3) и двух последующих промывок деионизированной водой. После фильтрации проб во избежание потерь промывают фильтр соляной кислотой (4.2.2) и добавляют полученную при промывке жидкость в раствор, прежде чем разбавить его до заданного объема, как описано выше.

С тремя холостыми пробами выполняют те же действия, что и с испытуемыми пробами.

Растворы проб сохраняют стабильность в течение 24 ч при температуре 4 °С.

6.4 Атомно-абсорбционная спектрометрия с генерацией гидридов

6.4.1 Требования к спектрометру

Настраивают прибор в соответствии с рекомендациями, приведенными в руководстве по эксплуатации. Показания снимают при установленной длине волны 193,7 нм.

6.4.2 Метод генерации гидридов

6.4.2.1 Общие требования

Отдельные химические элементы (например, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni, Sb, Sn и Se) могут являться причиной интерференций в процессе генерации гидридов. Для того чтобы ограничить или исключить подобное воздействие, пробу разбавляют раствором соляной кислоты (4.2.2). Если в дальнейшем требуется дополнительное разбавление пробы, для этого также используют раствор соляной кислоты (4.2.2). Для уверенности в отсутствии влияния со стороны матрицы или помех, вызываемых присутствием других химических элементов, следят за тем, чтобы расхождения между наклоном градуировочных кривых и кривых, полученных при использовании стандартных добавок, оставались незначимыми. Если влияние матрицы все же проявляется, прибегают к методу стандартных добавок.

6.4.2.2 Метод стандартных добавок

Определяют линейный диапазон стандартной функции калибровки. При использовании метода стандартных добавок важно, чтобы измерения выполнялись в линейном диапазоне. Кривая при использовании этого метода должна включать не менее трех точек, из которых по крайней мере две должны соответствовать стандартным добавкам. Концентрация элемента, соответствующая верхней стандартной добавке, должна в 3 – 5 раз превышать концентрацию в растворе пробы. Концентрация элемента, соответствующая нижней стандартной добавке, должна быть вполовину меньшей, чем для верхней стандартной добавки.

Строят график, отражающий зависимость между полученными таким образом значениями оптической плотности и добавляемыми концентрациями, и экстраполируют результирующую прямую линию до пересечения оси, по которой откладываются значения концентрации.

7 Расчеты

Вычисляют массовую долю общего мышьяка w, в миллиграммах на килограмм пробы, при помощи уравнения

$$w = \frac{a \times V \times F}{m \times 1000}, \qquad (1)$$

где a – концентрация определяемого элемента в используемом для испытаний растворе, мкг/л;

V – объем раствора пробы, мл;

F – коэффициент разбавления, с учетом предварительного восстановления и всех последующих разбавлений в случае высокой концентрации элемента;

m – исходная масса пробы, г.

Если концентрация в холостых растворах ниже предела определения метода, в расчетах ее не учитывают. В случае необходимости вычитают концентрацию в холостом растворе из концентрации в растворе пробы.

8 Прецизионность

8.1 Общие требования

Подробные сведения о результатах межлабораторных сличений обобщены в приложении А. Значения, полученные по результатам таких сличений, могут быть неприменимы к диапазонам концентрации и матрицам, отличным от заданных.

8.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение между результатами двух независимых испытаний, проведенных с использованием одного и того же метода на идентичном испытательном материале в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в корот-

ком временном интервале, не должно превышать предел повторяемости *r*, приведенный в таблице 1, более чем в 5 % случаев.

8.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между результатами двух независимых испытаний, проведенных с использованием одного и того же метода на идентичном испытательном материале в различных лабораториях разными операторами и с использованием различного оборудования, не должно превышать предел воспроизводимости *R*, приведенный в таблице 1, более чем в 5 % случаев.

Таблица 1 – Пределы повторяемости и воспроизводимости для средних значений

Проба	$\bar{x}$, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
Листья шпината (SRM 1570a, NIST)	0,088	0,058	0,109
Гепатопанкреас омара (TORT-2, NRCC)	18,6	2,5	10,5
Акулья печень (DOLT-2, NRCC)	14,6	3,8	7,3
Рисовая мука (GBW8502, Китай)	0,056	0,018	0,032
Пшеничная мука (GBW8503, Китай)	0,196	0,039	0,080

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать как минимум следующую информацию:

a) все данные, позволяющие полностью идентифицировать пробу;

b) используемый метод испытаний со ссылкой на настоящий стандарт;

c) полученные результаты и единицы, в которых они выражаются;

d) дату отбора проб и методику (если известно);

e) дату окончания анализа;

f) сведения о соблюдении предела повторяемости;

g) сведения о выполнении любых операций, не предусмотренных настоящим методом либо рассматриваемых как необязательные, а также непредвиденных ситуациях, имевших место в процессе применения метода, если они могли оказать влияние на полученные результаты.

Приложение А
(справочное)

Результаты межлабораторных сличений

Рабочая группа AEN/CTN34/GT1 «Следовые элементы (тяжелые металлы)» Испанского института стандартизации (AENOR) провела исследования прецизионности метода в 2000 г. Метод проверялся путем межлабораторных сличений [1] и оценивался в соответствии с ISO 5725-2:1994. Таблица А.1 содержит статистические данные о полученных результатах. Сертифицированные значения приведены в таблице А.2.

Таблица А.1 – Статистические данные межлабораторных сличений

Параметр	Листья шпината	Гепатопанкреас омара	Акулья печень	Рисовая мука	Пшеничная мука
Количество лабораторий	10	10	10	10	10
Количество лабораторий после исключения значений-выбросов	8	8	10	9	9
Количество значений-выбросов	2	2	0	1	1
Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	0,088	18,6	14,6	0,056	0,196
Стандартное отклонение повторяемости s_r, мг/кг	0,021	0,9	1,3	0,007	0,014
RSD_r, %	23,6	4,8	9,2	11,7	7,1
Предел повторяемости r, мг/кг	0,058	2,5	3,8	0,018	0,039
Показатель повторяемости Horwitz r	15	7	7	16	14
Индекс Horrat r	1,53	0,7	1,3	0,71	0,52
Стандартное отклонение воспроизводимости S_R, мг/кг	0,039	3,8	2,6	0,011	0,028
RSD_R, %	44,4	20,3	17,8	20,1	14,5
Предел воспроизводимости R, мг/кг	0,109	10,5	7,3	0,032	0,080
Показатель воспроизводимости Horwitz R	23	10	11	25	20
Индекс Horrat R	1,93	2,0	1,7	0,81	0,71

Таблица А.2 – Сертифицированные стандартные образцы, оценка соответствия полученных значений сертифицированным значениям на основе Z-значений

Сертифицированный стандартный образец	Полученное среднее значение, мг/кг	n	S_R	Сертифицированное среднее значение, мг/кг	95 %-ный доверительный интервал	Z-значение [a]
Листья шпината (SRM 1570a, NIST)	0,088	8	0,039	0,068	0,012	1,3
Гепатопанкреас омара (TORT-2, NRCC)	18,6	8	3,8	21,6	1,8	–1,9
Акулья печень (DOLT-2, NRCC)	14,6	10	2,6	16,6	1,1	–2,0
Рисовая мука (GBW8502, Китай)	0,056	9	0,011	0,051	0,005	1,1
Пшеничная мука (GBW8503, Китай)	0,196	9	0,028	0,22	0,04	–1,1
[a] Z-значения рассчитываются согласно методике NMKL № 9 [2].						

Библиография

ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
(Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения)

[1] Arbitral Agroalimentary Laboratory (General Subdirectorate of the Quality Foodstuffs Control, Ministry of Agriculture Fisheries and Food) in collaboration with the Institute of Agrochemistry and Food Technology (Spanish Scientific Research Council). The results obtained are collected in the document AEN/CTN 34/SC4/GT1/Nº 28
(Арбитражная лаборатория сельскохозяйственной пищевой продукции (Генеральная субдирекция контроля качества пищевых продуктов, Министерство сельского хозяйства, рыболовства и продовольствия) совместно с Институтом агрохимии и технологии пищевого производства (Испанский научно исследовательский совет). Сводка полученных результатов представлена в документе AEN/CTN 34/SC4/GT1/№ 28

[2] NMKL Procedure No 9. Evaluation of results derived from the analysis of certified reference materials. (2001). Nordic Committee on Food Analysis. C/o National Veterinary Institute, Box 8156 Dep. 0033 Oslo, Norway
(Оценка результатов, получаемых при анализе сертифицированных стандартных образцов)

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту

Таблица Д.А.1 – Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту другого года издания

Обозначение и наименование ссылочного европейского стандарта	Обозначение и наименование европейского стандарта другого года издания	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
EN 13804:2013 Продукты пищевые. Определение элементов и их химических соединений. Общие положения и специальные требования	EN 13804:2002 Продукты пищевые. Определение микроэлементов. Критерии характеристик, общие оценки и подготовка образца	IDT	СТБ EN 13804-2012 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Критерии эффективности, общие требования и подготовка проб

Ответственный за выпуск *Н. А. Баранов*

Сдано в набор 01.08.2015. Подписано в печать 21.08.2015. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,63 Уч.-изд. л. 0,52 Тираж 2 экз. Заказ 604

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/303 от 22.04.2014
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru