ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EACC)
EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33411— 2015

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Определение массовой доли мышьяка методом атомной абсорбции с генерацией гидридов

Издание официальное

Зарегистрирован
№ 11253
22 июля 2015 г.

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол от 22 июля 2015 г. 78-П)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KZ	Кыргызстандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Настоящий стандарт разработан на основе методики выполнения измерений МВИ.МН 2297-2010 «Сырье и продукты пищевые. Методика определения массовой доли мышьяка методом атомной абсорбции с генерацией гидридов», аттестованной БелГИМ. Свидетельство об аттестации № 572/2010 от 05.04.2010

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация также будет опубликована в сети Интернет на сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ
Определение массовой доли мышьяка методом атомной абсорбции с генерацией гидридов

Raw material and food-stuffs.
Determination of mass fraction of arsenic
using hydride generation atomic absorption

Дата введения —

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на сырье и продукты пищевые и устанавливает метод атомной абсорбции с генерацией гидридов для определения массовой доли мышьяка.

Диапазон измерений массовой доли мышьяка составляет от 0,01 млн$^{-1}$(мг/кг) до 50,00 млн$^{-1}$(мг/кг).

Предел измерения массовой доли мышьяка составляет 0,01 млн$^{-1}$(мг/кг).

Стандарт предусматривает проведение измерений массовой доли мышьяка с помощью атомно–абсорбционного спектрометра с модулем генерации гидридов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.2.003—91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4232—74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4526—75 Реактивы. Магния оксид. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11088—75 Реактивы. Магний азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

Издание официальное

ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории государства по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **диапазон градуировки:** Интервал массовых концентраций мышьяка в растворе, в котором допускается проводить измерения в соответствии с настоящим стандартом.

3.2 **верхняя граница диапазона градуировки:** Массовая концентрация, выше которой программное обеспечение спектрометра не производит обработку измеренного значения абсорбции с использованием градуировочного графика.

3.3 **нижняя граница диапазона градуировки:** Минимальная массовая концентрация градуировочного раствора.

4 Сущность метода

Для измерения массовой доли мышьяка используется метод, предусматривающий сухое озоление пробы, растворение полученной золы в соляной кислоте и восстановление присутствующего в растворе мышьяка (V) под действием иодида калия и аскорбиновой кислоты до мышьяка (III). В процессе измерения при взаимодействии мышьяка (III) с боргидридом натрия образуется летучий гидрид мышьяка, который переносится потоком инертного газа в нагретую кварцевую кювету. В кварцевой кювете происходит разложение гидрида мышьяка и измерение абсорбции получившегося атомного пара.

5 Требования безопасности и требования к квалификации операторов

5.1 Требования безопасности

При проведении работ по определению мышьяка персонал должен знать и строго соблюдать на рабочем месте требования:

- электробезопасности — по ГОСТ 12.2.003;
- пожарной безопасности — по ГОСТ 12.1.004;
- техники безопасности при работе в химической лаборатории;
- техники безопасности, изложенные в эксплуатационных документах оборудования, применяемого при проведении измерений, в том числе с сосудами, работающими под давлением.

5.2 Требования к квалификации операторов

К проведению работ в соответствии с настоящим стандартом допускаются лица, имеющие высшее специальное образование по профилю выполняемых работ, прошедшие обучение приемам работы на оборудовании, освоившие выполнение всех операций, предусмотренных настоящим стандартом.

6 Условия проведения измерений

При проведении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- температура при приготовлении промежуточных и градуировочных растворов (20 ± 2) °С.
- относительная влажность воздуха не более 80 %.

Помещения для проведения измерений должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией и подводкой воды.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

Атомно-абсорбционный спектрометр, обеспечивающий проведение измерений при длине волны 193,7 нм, укомплектованный модулем генерации гидридов, абсорбционной кюветой, горелкой для пламени ацетилен-воздух или электротермическим устройством нагрева кюветы, источником резонансного излучения мышьяка и имеющий программное обеспечение, позволяющее рассчитывать массовую концентрацию определяемого элемента по предварительно построенному градуировочному графику.

Термостат или баня водяные, обеспечивающие поддержание температуры в диапазоне от 40,0 °С до 100,0 °С с погрешностью поддержания температуры ± 5,0 °С.

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г, пределом допускаемой погрешности однократного взвешивания ±0,001 г.

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 500 г, пределом допускаемой погрешности однократного взвешивания ±0,01 г.

Термометры с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С и ценой деления 1 °С по ГОСТ 28498.

Шкаф сушильный лабораторный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима в диапазоне от 80 °С до 100 °С при отклонениях температуры от номинального значения, не превышающих ±5 °С.

Электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 450 °С, при отклонениях температуры от номинального значения, не превышающих ±25 °С.

Электроплитка лабораторная.

Щипцы тигельные.

Воронка ВД–2—250—29/32 ХС по ГОСТ 25336.

Воронки В–36—80 ХС, В–56—80 ХС, В–75—110 ХС по ГОСТ 25336.

Колбы 2—25—2, 2—50—2, 2—100—2, 2—250—2, 2—500—2 и 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Колбы Кн–1—250—29/32 ТС, Кн–1—500—29/32 ТС, Кн–2—250—34 ТХС, Кн–2—500—40 ТХС, Кн–1—1000—34/35 по ГОСТ 25336.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ 2-го класса точности по ГОСТ 29228.

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

Холодильники ХШ–1—300—29/32 ХС по ГОСТ 25336.

Цилиндры 1—10—2, 1—25—2, 1—50—2, 1—100—2 по ГОСТ 1770.

Фильтры обеззоленные диаметром 7 см (синяя лента).

Чаши кварцевые вместимостью 100 $см^3$, 160 $см^3$ по ГОСТ 19908 или чаши фарфоровые № 3, 4, 5 по ГОСТ 9147.

Шарики стеклянные, используемые для обеспечения равномерности кипения.

Палочки стеклянные по ГОСТ 27460.

Аргон газообразный в баллонах по ГОСТ 10157, высший сорт.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457 в баллонах (99%-ной чистоты).

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, х.ч.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.

Кислота аскорбиновая, массовая доля основного вещества не менее 99,0 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч. плотностью 1,189 $г/см^3$.

Магний азотнокислый 6-водный по ГОСТ 11088, ч.д.а.

Магния оксид по ГОСТ 4526, ч.д.а.

Натрия боргидрид, массовая доля основного вещества не менее 94 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300, высший сорт.

Стандартный образец состава раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 1,00 $г/дм^3$ или 0,10 $г/дм^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения ±1,0 %.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками, вспомогательного оборудования с техническими характеристиками, а также материалов и реактивов по качеству не хуже указанных.

8 Подготовка к проведению измерений

8.1 Отбор проб

Отбор и подготовку пробы к испытаниям проводят в соответствии с нормативными документами на продукцию.

8.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую и сильно загрязненную лабораторную посуду после обычной мойки в растворе моющего средства промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. Перед использованием посуду промывают раствором азотной или соляной кислоты с объемным соотношением кислота:вода, равным 1:1, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой 2 раза и высушивают.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 наливают 100–150 см^3 дистиллированной воды, затем добавляют отмеренные цилиндром 12 см^3 соляной кислоты. После перемешивания раствора доводят объем до метки дистиллированной водой. При использовании кислоты плотностью, отличной от указанной в разделе 7, ее объем необходимо пересчитывать. Раствор хранят при температуре от 15 °С до 25 °С не более 2 мес.

8.3.2 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 наливают 150–200 см^3 дистиллированной воды, затем добавляют отмеренные цилиндром 81 см^3 соляной кислоты. После перемешивания раствора доводят объем до метки дистиллированной водой. При использовании кислоты плотностью, отличной от указанной в разделе 7, ее объем необходимо пересчитывать. Раствор хранят при температуре от 15 °С до 25 °С не более 2 мес.

8.3.3 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 6 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 наливают отмеренные цилиндром 100 см^3 дистиллированной воды, затем добавляют отмеренные цилиндром 121 см^3 соляной кислоты. После перемешивания раствора доводят объем до метки дистиллированной водой. При использовании кислоты плотностью, отличной от указанной в разделе 7, ее объем необходимо пересчитывать. Раствор хранят при температуре 15 °С до 25 °С не более 2 мес.

8.3.4 Раствор соляной кислоты с объемным соотношением кислота : вода, равным 1:1

В коническую колбу вместимостью 500 см^3 цилиндром вносят 100 см^3 дистиллированной воды и прибавляют отмеренные цилиндром 100 см^3 соляной кислоты. Раствор хранят при температуре 15 °С до 25 °С не более 2 мес.

8.3.5 Раствор азотной кислоты с объемным соотношением кислота : вода, равным 1:1

В коническую колбу вместимостью 500 см^3 цилиндром вносят 100 см^3 дистиллированной воды и прибавляют отмеренные цилиндром 100 см^3 азотной кислоты. Раствор хранят при температуре 15 °С до 25 °С не более 2 мес.

8.3.6 Раствор боргидрида натрия 0,3 % (по массе), стабилизированный 0,5 % (по массе) гидроксида натрия

Навеску гидроокиси натрия массой 1,250 г (результат взвешивания фиксируют до третьего десятичного знака) вносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют отмеренные цилиндром 100 см^3 дистиллированной воды, после чего содержимое колбы перемешивают до полного растворения навески. В стакан вместимостью 150 см^3 вносят навеску боргидрида натрия массой 0,750 г (результат взвешивания фиксируют до третьего десятичного знака). Затем в стакан с навеской боргидрида натрия добавляют 50–70 см^3 приготовленного раствора гидроокиси натрия. После растворения боргидрида натрия раствор из стакана и остаток раствора гидроокиси натрия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят объем до метки дистиллированной водой. После приготовления раствора боргидрида натрия его переносят в полиэтиленовую или фторопластовую посуду, выдерживают 1 ч и фильтруют через фильтр «синяя лента». Раствор хранят в холодильнике при температуре от 4 °С до 8 °С в полиэтиленовой или фторопластовой посуде в течение 1 мес. Для работы отбирают требуемый объем раствора, после чего оставшийся раствор сразу же помещают обратно в холодильник.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Боргидрид натрия ядовит, все работы с боргидридом натрия и его раствором необходимо проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты (очки, перчатки, фартук)!

8.3.7 Водно-спиртовой раствор нитрата магния с массовой концентрацией 100 г/дм^3

Навеску магния азотнокислого 6-водного массой 86,49 г (результат взвешивания фиксируют до второго десятичного знака) вносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют отмеренные цилиндром 50 см^3 дистиллированной воды, 100 см^3 спирта этилового и растворяют навеску при нагревании до температуры не выше 50 °С. Далее раствор охлаждают до температуры (20 ± 2) °С, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки этиловым спиртом. Водно-спиртовой раствор нитрата магния хранят при температуре 15 °С до 25 °С не более 1 мес.

8.3.8 Восстанавливающий раствор

Навеску калия йодистого массой 20,0 г (результат взвешивания фиксируют до первого десятичного знака) растворяют в отмеренных цилиндром 35 см^3 дистиллированной воды в стакане вместимостью 150 см^3. Затем в стакан с раствором вносят 10,0 г аскорбиновой кислоты и нагревают раствор при помешивании до полного растворения. Как только раствор станет прозрачным, его охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный восстанавливающий раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». Раствор хранят в плотно закрытой посуде из темного стекла минимальной вместимости при температуре от 15 °С до 20 °С не более 7 сут.

8.3.9 Фоновый раствор

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 наливают 150–200 см^3 соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 по 8.3.2, добавляют отмеренные пипеткой 6,25 см^3 восстанавливающего раствора по 8.3.8, после перемешивания раствора доводят объем до метки этим же раствором соляной кислоты. Фоновый раствор хранят в холодильнике при температуре от 4 °С до 8 °С не более 14 сут.

8.4 Подготовка проб к измерениям

Для проведения измерений используют пробу по 8.1.

Пробу измельчают и перемешивают. Продукты, содержащие углекислый газ, освобождают от него. 250–300 см^3 продукта наливают в коническую колбу вместимостью 1000 см^3 (температура продукта должна быть (20 ± 5) °С), закрывают пробкой с отверстием, в которое вставлена трубка, и встряхивают в течение 20–30 мин.

Навеску берут в чашу из подготовленной к испытаниям пробы в соответствии с таблицей А.1 (приложение А). Навеску массой менее 10 г взвешивают с погрешностью ± 0,01 г, а навеску от 10 г и более — с погрешностью ±0,1 г.

Значения масс навесок для разных видов продуктов приведены в таблице А.1 (приложение А). Для каждой пробы проводят два параллельных определения, отбирая по две параллельные навески. В контрольную чашу навеску пробы не вносят.

8.5 Минерализация и приготовление растворов проб и контрольного раствора

8.5.1 Минерализация образца пищевого продукта методом «сухого» озоления

В чашу с навеской продукта, содержащего менее 80 % влаги, добавляют 1,00 г оксида магния, перемешивают стеклянной палочкой и сразу же добавляют отмеренные мерным цилиндром 10 см^3 водно-спиртового раствора нитрата магния. Полученную смесь тщательно перемешивают до образования однородной массы.

При минерализации продуктов с содержанием влаги менее 10 % в чашу добавляют 5–10 см^3 спирта и перемешивают до образования однородной массы.

При анализе жидких продуктов, содержащих 80 % влаги и более, вносят в чашу с навеской 1,00 г оксида магния и 1,73 г азотнокислого магния $Mg(NO_3)_2$ $6H_2O$, затем тщательно перемешивают до образования однородной массы.

Допускается минерализацию зерна, продуктов его переработки и кондитерских продуктов проводить без добавления смеси оксида магния и азотнокислого магния.

Через 20–30 мин после перемешивания чашу с навеской помещают на водяную баню, плитку со слабым нагревом или в сушильный шкаф при температуре от 80 °С до 100 °С и выпаривают досуха, после чего обугливают на электроплитке до прекращения выделения дыма. После окончания обугливания на электроплитке, минерализацию проб проводят в электропечи, постепенно (на 50 °С через каждые 30 мин) повышая температуру до 450 °С. Продолжают минерализацию при этой температуре до получения серой золы.

Чашу с золой вынимают из электропечи, охлаждают до комнатной температуры и смачивают содержимое по каплям 1–3 $см^3$ дистиллированной воды, после чего перемешивают стеклянной палочкой, растирая крупные частицы в порошок. Выпаривают воду досуха на электроплитке со слабым нагревом или на кипящей водяной бане и снова помешают чашу с пробой в электропечь при температуре 250 °С, доводят температуру до 450 °С за 30 мин и выдерживают при этой температуре в течение 1–2 ч. Указанный цикл повторяют несколько раз. Минерализацию считают законченной, когда зола станет белого или слегка окрашенного цвета, без обугленных частиц.

Одновременно с пробами в каждой серии измерений в чашу без навески (контрольная чаша) вносят те же количества реактивов, что и в чаши с навесками и проводят ее через все стадии минерализации.

8.5.2 Минерализация образца пищевого продукта методом кислотной экстракции для анализа растительного и сливочного масел, маргарина, пищевых жиров и сыров

В коническую термостойкую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают навеску продукта массой, указанной в таблице А.1 (приложение А), после чего вносят цилиндром 20 $см^3$ раствора соляной кислоты по 8.3.4.

В колбу добавляют несколько стеклянных шариков, вставляют в нее холодильник, помещают на электроплитку со слабым нагревом и кипятят в течение 1,5 ч с момента закипания. Затем содержимое колбы медленно охлаждают до комнатной температуры, не вынимая холодильника.

Колбу с экстракционной смесью сливочного масла, жиров, или маргарина помещают в холодную водяную баню при температуре от 8 °С до 12 °С для затвердевания жира. Затвердевший жир прокалывают стеклянной палочкой, водный слой фильтруют через фильтр, смоченный раствором кислоты, используемой для экстракции, в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Оставшийся в конической колбе жир расплавляют на водяной бане, добавляют цилиндром 13 $см^3$ раствора соляной кислоты по 8.3.4, встряхивают, охлаждают до 8 °С–12 °С. После охлаждения жир снова прокалывают и промывную жидкость сливают в ту же мерную колбу через тот же фильтр, затем фильтр промывают 5–7 $см^3$ дистиллированной воды.

Экстракционную смесь растительного масла переносят в делительную воронку. Колбу ополаскивают 13 $см^3$ раствора соляной кислоты по 8.3.4, который затем сливают в ту же воронку. После разделения слоев нижний водный слой сливают через фильтр, смоченный раствором соляной кислоты по 8.3.4, в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, затем фильтр промывают 5 — 7 $см^3$ дистиллированной воды.

Экстракционную смесь сыра с кислотой фильтруют через фильтр, смоченный раствором соляной кислоты по 8.3.4, в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Колбу, в которой проводилась экстракция, ополаскивают 13 $см^3$ раствора соляной кислоты по 8.3.4, который фильтруют через тот же фильтр, затем фильтр промывают 5–7 $см^3$ дистиллированной воды.

Одновременно с пробами в каждой серии измерений в колбу без навески (контрольная колба) вносят те же количества реактивов, что и в колбы с навесками и проводят ее через все стадии минерализации.

8.5.3 Приготовление раствора пробы после проведения «сухого» озоления

Золу, полученную в ходе «сухого» озоления по 8.5.1, осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляя порциями раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/$дм^3$ таким образом, чтобы объем добавленной кислоты составлял 50–60 $см^3$. Медленно, при помешивании, приливают отмеренные цилиндром 10 $см^3$ соляной кислоты.

Затем колбу выдерживают 10–15 мин, периодически помешивая, добавляют отмеренные цилиндром 13 $см^3$ соляной кислоты и перемешивают раствор.

Если после добавления соляной кислоты начинается бурное выделение углекислого газа, добавление кислоты прекращают. После замедления реакции с выделением углекислого газа медленно вносят оставшееся количество соляной кислоты (без помешивания раствора), выдерживают 10–15 мин и перемешивают раствор.

В случае неполного растворения золы колбу с раствором подогревают на водяной бане при температуре не более 50 ^{0}С. Дальнейшая последовательность действий зависит от того, производится ли предварительное разбавление раствора минерализата или нет (необходимость и степень разбавления указаны в таблице А.1 (приложение А):

- в случае, когда требуется предварительное разбавление, раствор в колбе после растворения золы доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем из этого раствора отбирают аликвоту в соответствии с таблицей А.1 (приложение А) и вносят в мерную колбу вместимостью

50 см^3. Добавляют раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 в таком количестве, чтобы колба была заполнена на ¾ своего объема. После перемешивания раствора в колбу добавляют отмеренные пипеткой 1,25 см^3 восстанавливающего раствора по 8.3.8, доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 и перемешивают;

- в случае, когда предварительное разбавление не требуется, к раствору в колбе добавляют 2,5 см^3 восстанавливающего раствора по 8.3.8, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор выдерживают при температуре 20–25 °С не менее 12 ч или при температуре (50 ± 5) °С в термостате в течение 1 ч. Полученный раствор стабилен в течение 3 сут при температуре не более 25 °С.

8.5.4 Приготовление раствора пробы после проведения кислотной экстракции

К раствору, полученному по 8.5.2, добавляют отмеренные пипеткой 2,5 см^3 восстанавливающего раствора по 8.3.8, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор выдерживают при температуре от 20 °С до 25 °С не менее 12 ч или при температуре (50 ± 5) °С в термостате в течение 1 ч. Полученный раствор стабилен в течение 3 сут при температуре не более 25 °С.

8.5.5 Приготовление контрольного раствора

Одновременно с пробой контрольная проба проходит все стадии пробоподготовки по 8.5.1 или 8.5.2. Приготовление контрольного раствора производят по 8.5.3 или 8.5.4. Полученный раствор хранят не более 3 сут при температуре не выше 25 °С.

8.6 Разбавление растворов

Разбавление раствора пробы и контрольного раствора производят в случаях, указанных в 9.2.1.

Аликвоту раствора пробы или контрольного раствора вносят в мерную колбу. Раствор доводят до метки фоновым раствором, приготовленным по 8.3.9, и перемешивают. Объем аликвоты и вместимость мерной колбы подбирают в зависимости от требуемого коэффициента разбавления, рассчитываемого по формуле (3).

Коэффициент разбавления выбирают таким образом, чтобы измеренная концентрация элемента в разбавленном растворе находилась в диапазоне градуировки.

8.7 Приготовление промежуточных и градуировочных растворов мышьяка

8.7.1 Приготовление промежуточного раствора мышьяка с массовой концентрацией 10,0 мг/дм^3

Отбирают пипеткой 1,0 см^3 раствора стандартного образца с массовой концентрацией 1,00 г/дм^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, либо 5,0 см^3 раствора стандартного образца с массовой концентрацией 0,10 г/дм^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, после чего доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 по 8.3.2.

Приготовленный раствор хранят в склянке с притертой пробкой в темноте при температуре не выше 25 °С не более 3 мес.

8.7.2 Приготовление промежуточного раствора мышьяка с массовой концентрацией 0,50 мг/дм^3

Отбирают пипеткой 5,0 см^3 раствора с массовой концентрацией мышьяка 10,0 мг/дм^3 по 8.7.1, переносят в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 по 8.3.2. Приготовленный раствор хранят в склянке с притертой пробкой в темноте при температуре не выше 25 °С не более 1 мес.

8.7.3 Приготовление градуировочных растворов

Приготовление градуировочных растворов с массовой концентрацией мышьяка 2,5 мкг/дм^3, 5 мкг/дм^3, 15 мкг/дм^3, 25 мкг/дм^3.

Для приготовления этих растворов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят пипеткой соответственно 0,5; 1,0; 3,0 и 5,0 см^3 промежуточного раствора мышьяка с массовой концентрацией 0,50 мг/дм^3 по 8.7.2, добавляют 50–70 см^3 соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 по 8.3.2, перемешивают содержимое мерной колбы, добавляют отмеренные пипеткой 2,5 см^3 восстанавливающего раствора по 8.3.8, после перемешивания раствора доводят объем до метки этим же раствором соляной кислоты. Растворы выдерживают при температуре 20 °С–25 °С не менее 12 ч или при температуре (50 ± 5) °С в термостате в течение 1 ч. Градуировочные растворы хранят в холодильнике при температуре от 4 °С до 8 °С не более 14 сут.

8.7.4 Нулевой градуировочный раствор (бланк)

В качестве нулевого градуировочного раствора (бланка) применяют фоновый раствор по 8.3.9.

8.8 Кондиционирование растворов

Перед проведением измерений доводят температуру всех используемых растворов до температуры, отличающейся от температуры окружающей среды не более чем на 2 °С.

8.9 Подготовка спектрометра к работе и выбор условий проведения измерения

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по прилагаемой к спектрометру технической документации. При настройке спектрометра необходимо выполнение следующих действий, способствующих уменьшению дрейфа, увеличению чувствительности и отношения сигнал/шум:

- прогрев источника резонансного излучения перед началом измерений до получения стабильной интенсивности излучения;
- юстировка источников резонансного излучения;
- точная настройка монохроматора на резонансную линию по максимуму излучения;
- юстировка атомизатора;
- регулировка насоса, настройка скорости расхода реагентов;
- прогрев атомизатора для достижения стабильного температурного режима.

Рекомендуемые параметры аналитического метода:

- длина волны — 193,7 нм;
- ширина щели монохроматора — 0,5 нм;
- фоновая коррекция — включена.

Остальные параметры рабочего режима устанавливают в соответствии с рекомендациями, указанными в прилагаемой к спектрометру технической документации.

При работе с модулем генерации гидридов в качестве «кислоты» используют раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 6,0 моль/дм^3, приготовленный по 8.3.3, в качестве «восстановителя» — раствор боргидрида натрия, приготовленный по 8.3.6, если иное не указано в прилагаемой к спектрометру технической документации. В последнем случае растворы «кислоты» и «восстановителя» готовят в соответствии с прилагаемой к спектрометру технической документацией.

9 Порядок проведения измерений

9.1 Проведение градуировки

В ходе градуировки последовательно измеряют нулевой градуировочный раствор (бланк), устанавливая нуль градуировки, и градуировочные растворы в порядке возрастания массовой концентрации.

Обработку аналитического сигнала (абсорбции) при единичных измерениях и построение градуировочного графика производят с помощью программного обеспечения спектрометра.

При проведении градуировки или сразу же после ее построения проводят контроль приемлемости градуировки по 9.2. Контролируют инструментальную прецизионность по 9.2.1 для каждого градуировочного раствора, кроме нулевого, и достоверность аппроксимации градуировочной функции по 9.2.2. При получении отрицательного результата контроля приемлемости градуировки следует прервать проведение градуировки (измерений), устранить причины, приведшие к появлению отрицательного результата, и выполнить градуировку повторно.

9.2 Контроль приемлемости градуировки

9.2.1 Контроль инструментальной прецизионности

Проверяют соответствие относительного стандартного отклонения S_{repl}, %, рассчитанного по результатам измерения абсорбции раствора, следующему условию

$$S_{repl} \leq 5\,\% \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) необходимо повторно провести измерение данного раствора. Если при повторном измерении условие (1) не выполняется, то результат контроля инструментальной прецизионности является отрицательным.

9.2.2 Контроль достоверности аппроксимации градуировочной функции

Проверяют соответствие условию (2) коэффициента достоверности аппроксимации R^2 градуировочной функции

$$R^2 \geq 0{,}9995 \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) результат контроля достоверности аппроксимации градуировочной функции является отрицательным.

9.3 Проведение измерений

Измерения растворов проб производят сериями, включающими не более 20 растворов. В ходе измерений для растворов проб, у которых измеренная абсорбция выше значения, соответствующего нижней границе диапазона градуировки, выполняют контроль инструментальной прецизионности в соответствии с 9.2.1.

Проводят измерение серии растворов проб и контрольных растворов. Растворы, результаты измерений которых при проведении контроля инструментальной прецизионности не соответствуют условию (1), подлежат повторному измерению. Если при этом получены неудовлетворительные результаты контроля инструментальной прецизионности, то производят поиск и устранение причин, приведших к появлению неудовлетворительных результатов контроля, после чего проводят измерение данных проб повторно.

Массовую концентрацию мышьяка в растворе рассчитывают в случае, если измеренное значение абсорбции не превышает верхней границы диапазона градуировки. При получении результата измерений абсорбции, превышающих верхнюю границу диапазона градуировки, разбавляют раствор пробы по 8.6, и измеряют разбавленный раствор. Результат измерения разбавленного раствора пробы должен находиться в диапазоне градуировки.

В конце каждой серии проводят контроль стабильности градуировки по 9.4. В случае получения отрицательного результата контроля стабильности градуировки, производят повторную градуировку и измерение растворов текущей серии.

9.4 Контроль стабильности градуировки

9.4.1 Контроль нуля градуировки

Измеряют массовую концентрацию нулевого градуировочного раствора (бланка). Если полученная величина больше 1 % от массовой концентрации максимального градуировочного раствора, то прерывают работу и производят поиск и устранение причин, приведших к появлению повышенного сигнала бланка, после чего выполняют повторную градуировку и измерение растворов проб.

9.4.2 Контроль наклона градуировки

Измеряют раствор с заданной массовой концентрацией, которая находится в пределах от середины до верхней границы диапазона градуировки. Полученная величина не должна отклоняться от фактического значения массовой концентрации более чем на 10 %.

10 Обработка результатов измерений

10.1 Расчет коэффициента разбавления

Коэффициент разбавления K определяют по формуле

$$K = \frac{V_р}{V_а}, \qquad (3)$$

где $V_р$ — объем разбавленного раствора, см^3;

$V_а$ — объем аликвоты, взятый для разбавления, см^3.

10.2 Расчет массовой доли элемента в пробе

Массовую долю элемента в пробе X, млн$^{-1}$(мг/кг), рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(C_x - C_к) \cdot V \cdot K}{m \cdot 1000}, \quad (4)$$

где C_x — массовая концентрация элемента в растворе пробы, мкг/дм^3;
$C_к$ — массовая концентрация элемента в контрольном растворе, мкг/дм^3;
V — исходный объем раствора пробы, см^3;
m — масса навески пробы, г;
K — коэффициент разбавления;
1000 — коэффициент для пересчета единиц.

Расчет ведут до третьего десятичного знака.

Если разность $C_x - C_к$ оказывается меньше нижней границы диапазона градуировки (минимального значения массовой концентрации мышьяка в градуировочных растворов), то расчет по формулам (4), (5) не производят, а дают одностороннюю оценку массовой доли элемента с использованием предела измерения по 11.2.

10.3 Окончательный результат измерений

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений при выполнении условия повторяемости по 13.2

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (5)$$

где X_1, X_2 — результаты параллельных определений массовой доли мышьяка в образце, млн$^{-1}$(мг/кг).

Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

При получении значения $\bar{X}$ больше верхней границы диапазона измерений, равной 50,00 млн$^{-1}$(мг/кг), дают одностороннюю оценку массовой доли элемента с использованием верхней границы диапазона измерений по 11.3.

11 Оформление результатов измерений

11.1 Форма представления результата измерения с использованием погрешности

Результат измерений при доверительной вероятности P = 0,95может быть представлен в виде

$$(\bar{X} \pm \Delta), \text{ млн}^{-1}\text{(мг/кг)}$$

где $\bar{X}$ — результат измерений, млн$^{-1}$(мг/кг), полученный в соответствии с настоящим стандартом и рассчитанный согласно разделу 10;

Δ — границы абсолютной погрешности результата измерений массовой доли мышьяка, млн$^{-1}$(мг/кг), рассчитываемые по формуле, приведенной в таблице 1, с использованием в качестве массовой доли мышьяка X значения $\bar{X}$

11.2 Форма представления результатов в виде односторонней оценки массовой доли мышьяка с использованием предела измерений

Одностороннюю оценку массовой доли мышьяка в образце в миллионных долях (млн$^{-1}$) или в микрограммах на килограмм (мг/кг) дают в виде

менее LQ,

где LQ — величина, зависящая от массы навески пробы m и коэффициента разбавления K, и составляющая:
- для массы навески пробы m = 5 г — 0,05·K млн$^{-1}$(мг/кг);
- для массы навески пробы m = 10 г — 0,02·K млн$^{-1}$(мг/кг);
- для массы навески пробы m = 20 г — 0,01·K млн$^{-1}$(мг/кг).

11.3 Форма представления результатов в виде односторонней оценки массовой доли мышьяка с использованием верхней границы диапазона измерений

Если значение $\bar{X}$, рассчитанное по формуле (5) оказывается больше верхней границы диапазона измерений, то дают одностороннюю оценку массовой доли мышьяка в образце в виде

более 50,0 млн$^{-1}$(мг/кг).

12 Метрологические характеристики

Настоящий метод обеспечивает измерение массовой доли мышьяка в указанном ниже диапазоне с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические характеристики

Диапазон измерений, млн$^{-1}$(мг/кг)	Предел повторяемости (P = 0,95, n = 2) r, млн$^{-1}$(мг/кг)	Предел воспроизводимости (P = 0,95, n = 2) R, млн$^{-1}$(мг/кг)	Границы погрешности (P = 0,95) ±Δ, млн$^{-1}$(мг/кг)
От 0,01 до 1,00 включ.	0,15 · X + 0,002	0,24 · X + 0,003	0,19 · X + 0,002
Свыше 1,00 до 50,00 включ.	0,10 · X + 0,05	0,16 · X + 0,08	0,15 · X + 0,04

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Оперативный контроль точности результатов измерений, производимый в ходе градуировки и измерений растворов проб

В ходе градуировки и измерений проводят следующие процедуры контроля точности результатов измерений:

- контроль инструментальной прецизионности, выполняемый по 9.2.1;
- контроль достоверности аппроксимации градуировочной функции, выполняемый по 9.2.2;
- контроль нуля градуировки, выполняемый по 9.4.1;
- контроль наклона градуировки, выполняемый по 9.4.2.

13.2 Оперативный контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Результаты двух параллельных определений считают приемлемыми, если абсолютная величина расхождения между ними не превышает значения предела повторяемости r

$$|X_1 - X_2| \le r, \tag{6}$$

Предел повторяемости r рассчитывают по формуле, приведенной в таблице 1. При этом в качестве X используют среднее арифметическое значение $\bar{X}$ результатов двух параллельных определений, рассчитываемое по формуле (5).

13.3 Контроль результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Результаты двух измерений, полученные в условиях воспроизводимости, считают приемлемыми при соблюдении условия

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \le CD, \tag{7}$$

где $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$ — средние значения результатов измерений одного образца, полученные в разных лабораториях, рассчитанные по формуле (5) при соблюдении условия повторяемости по 13.2, млн$^{-1}$(мг/кг);

CD — значение критической разности, млн$^{-1}$(мг/кг), рассчитываемое по формуле

$$CD = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}} \tag{8}$$

Пределы повторяемости r и воспроизводимости R рассчитывают по формулам, приведенным в таблице 1. При этом в качестве X используют общее среднее арифметическое значение $\overline{\overline{X}}$, рассчитываемое по формуле

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}, \quad (9)$$

При невыполнении условия (7) для разрешения различий между результатами, полученными двумя лабораториями, используют процедуры, указанные в ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.4 Контроль точности

Контроль точности производят путем анализа образца с заранее известным значением массовой доли мышьяка — лабораторного контрольного образца (ЛКО).

В качестве ЛКО может быть использован:

- стандартный образец;
- образец, значение массовой доли мышьяка в котором получено при проведении межлабораторных сличительных испытаний;
- образец с добавкой мышьяка.

Лабораторный контрольный образец выбирают таким образом, чтобы с течением времени при хранении он оставался стабильным по массовой доле мышьяка.

Расхождение $\Delta_{ЛКО}$, % между массовой долей мышьяка $\overline{X}_{изм}$, млн$^{-1}$(мг/кг), полученной в результате измерений ЛКО, и известным (приписанным) значением X, млн$^{-1}$(мг/кг), определяют по формуле

$$\Delta_{ЛКО} = \left|\overline{X}_{изм} - X_{ат}\right|. \quad (10)$$

Результат проведения контроля точности считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\Delta_{ЛКО} \le \sqrt{\Delta_{ат}^2 + \Delta^2}, \quad (11)$$

где $\Delta_{ат}$ — погрешность массовой доли мышьяка в ЛКО, млн$^{-1}$(мг/кг);

Δ — границы погрешности, млн$^{-1}$(мг/кг), рассчитываемые по формуле, приведенной в таблице 1 с использованием в качестве массовой доли мышьяка X значения $\overline{X}_{изм}$.

13.5 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений проводят в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-6 с использованием контрольных карт. Контрольные карты строят по результатам измерений рабочих проб или ЛКО и используют их для проверки стабильности показателей точности.

Приложение А
(обязательное)

Массы навесок и величины аликвот при проведении предварительного разбавления раствора минерализата

Таблица А.1 — Массы навесок и величины аликвот при разбавлении *

Наименование образца	Масса навески, г	Аликвота, $см^3$
Мясо и птица, в том числе п/ф, свежие и замороженные (все виды убойных, промысловых и диких животных и птиц)	10,0	–
Консервы из мяса и мяса птицы, мясо-растительные	10,0	–
Колбасные изделия, копчености, кулинарные изделия из мяса и птицы	10,0	–
Субпродукты убойных животных (печень, почки, язык, мозги, сердце, кровь пищевая и др.)	5,00	10
Консервы из субпродуктов, в том числе паштетные	5,00	10
Субпродукты птицы охлажденные, замороженные, а также мясопродукты с использованием субпродуктов птицы (паштеты, ливерные колбасы)	5,00	10
Консервы из мяса птицы паштетные	5,00	10
Яйца и продукты их переработки (яйцо, меланж)	10,0	–
Яичный порошок	5,00	–
Молоко — сырое, сливки — сырые, молоко пастеризованное, стерилизованное и топленое, сметана, кисло-молочные напитки	20,0	–
Продукты молочные сухие	5,00	–
Творог и творожные изделия	5,00	–
Консервы молочные (молоко сгущенное и концентрированное)	10,0	–
Заквасочные культуры	10,0	–
Рыба живая, мороженая, копченая, фарш рыбный, консервы и пресервы рыбные:		
- пресноводная	5,00	10
- морская	5,00	5
- тунец, меч-рыба, белуга	5,00	10
Рыба сушеная, вяленая:		
- пресноводная	5,00	10
- морская	5,00	5
Икра и молоки рыб и продукты из них	5,00	10
Нерыбные объекты морского промысла — моллюски, ракообразные	5,00	10
Зерно продовольственное, крупа, толокно, хлопья, мука, отруби	5,00	–
Семена зернобобовых, в т. ч. горох, фасоль, маш, чипа, чечевица, нут, соя	5,00	–
Макаронные изделия	5,00	–
Хлебобулочные, сдобные изделия	10,0	–
Бараночные, сухарные изделия	5,00	–
Сахар, ксилит, сорбит, манит и др.	5,00	–
Сахаристые кондитерские изделия: конфеты, халва, пастила, зефир, мармелад, желейные изделия	10,0	10
Шоколад и изделия из него, какао-бобы и какао-продукты	5,00	10

* При необходимости получения более низких значений предела измерения по 10.3 настоящего стандарта, масса навески и объем аликвоты могут быть увеличены по сравнению с указанными в таблице А.1 с одновременным увеличением количества добавляемых реактивов и использованием посуды соответствующего объема при проведении минерализации и/или разбавление раствора минерализата по 8.6 настоящего стандарта может вообще не проводиться.

Окончание таблицы А.1

Наименование образца	Масса навески, г	Аликвота, $см^3$
Мучные кондитерские изделия, в т. ч. многокомпонентные (торты, пирожные, изделия с начинками и добавками)	10,0	20
Свежие и свежезамороженные овощи, фрукты, ягоды	10,0	–
Консервы овощные, фруктовые, ягодные, в т. ч. джемы, варенье, повидло, конфитюры, сиропы, плоды и ягоды с сахаром	10,0	–
Чай	5,00	10
Сухие овощи, фрукты	5,00	–
Специи	5,0	10
Сухие грибы,	10,0	10
Грибы свежие, с/м, маринованные, соленые	5,00	–
Соки	10,0	–
Напитки	20,0	–
Орехи	5,00	–
Кофе	5,00	10
Семена масличных культур	5,00	–
Растительные масла (все виды)	10,0	–
Продукты переработки растительных масел (маргарины, кулинарные жиры, майонезы)	10,0	–
Жир-сырец говяжий, свиной, бараний и др. убойных животных	10,0	–
Масло коровье, сыры сычужные и плавленые	10,0	–
Рыбий жир	10,0	10
Питьевая вода, лечебные, лечебно–столовые минеральные воды	20,0	–
Напитки на настоях и эссенциях (безалкогольные)	20,0	–
Пиво, вино и др. спиртные напитки	10,0	–
Изоляты и концентраты растительных белков: пищевой шрот, Концентраты и гидролизаты молочных сывороточных белков, казеин. Концентраты белков крови	5,00	10
Агар	5,00	5
Пектин	5,00	–
Желатин	5,00	10
Крахмал	10,0	–
Дрожжи	5,00	–
Бульоны пищевые сухие	5,00	10

УДК 664.014:543.632.472: 543.421(083.74)(476) МКС 67.050

Ключевые слова: сырье продовольственное, продукты пищевые, определение массовой доли мышьяка, атомно-абсорбционный метод, минерализация

gost.e-ecolog.ru