ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ
И СЕРТИФИКАЦИИ (ЕАСС)

EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY
AND CERTIFICATION (EASC)



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
31266–
2004**

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка

Издание официальное

Зарегистрирован
№ 5574
" 27 " декабря 2006 г.

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологи 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 1.2-97 "Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила, рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, обновления и отмены".

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Научно-производственной фирмой ООО «КОРТЭК», Федеральным центром государственного санитарно-эпидемиологического надзора и Атлантическим научно-исследовательским институтом рыбного хозяйства и океанографии (АтлантНИРО), Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

2 ВНЕСЕН Ростехрегулированием Российской Федерации

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 25-2004 от 26 мая 2004 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Ростехрегулирование
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен ГОСТ Р 51766—2001 «Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка»

4 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.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе (каталоге) "Межгосударственные стандарты", а текст изменений – в информационных указателях "Межгосударственные стандарты". В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе "Межгосударственные стандарты".

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка

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

Дата введения -

Область применения

Настоящий стандарт распространяется на сырье и пищевые продукты и устанавливает атомно-абсорбционный метод определения мышьяка.

Метод основан на минерализации продукта смесью кислот и реагентов — окислителей одним из трех способов (сухое озоление, автоклавная минерализация или кислотная экстракция), проведении реакции гидрирования мышьяка в полученном растворе — минерализате с помощью боргидрида натрия, отгонки летучего гидрида мышьяка потоком аргона в разогретую кварцевую кювету — атомизатор и измерении доли мышьяка атомно-абсорбционным методом по величине атомного поглощения на резонансной длине волны 193,7 нм.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3652—69 Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212—76 Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 6691—77 Карбамид. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 20448—90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ 26929—94 (ИСО 648-77) Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов

ГОСТ 29169—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

Издание официальное

3 Аппаратура, материалы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрометр с рабочей областью спектра, включающей длину волны 193.7 нм, укомплектованный атомизатором, состоящим из кварцевой кюветы и устройства ее разогрева, источником резонансного излучения мышьяка, корректором неселективного фонового поглощения.

Гидридный генератор, совместимый со спектрометром типа ГРГ (генератор ртутно-гидридный) или аналогичный, основанный на проведении реакции гидрирования и атомизации гидридов в разогретой кварцевой кювете.

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

Стандартный образец состава раствора ионов мышьяка массовой концентрации 0,1 мг/см^3 или 1,0 мг/см^3 с относительной погрешностью аттестованного значения массовой концентрации не более 2 %.

Компрессор воздушный, соответствующий требованиям руководства по эксплуатации для спектрометра, или сжатый воздух в баллонах.

Электроплитка бытовая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1(2)-1-2-1, 1(2)-1-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29169.

Стакан Н-1-25, Н-1-50, Н-1-100 по ГОСТ 25336.

Цилиндры мерные 1-20, 1-25, 1-100 по ГОСТ 1770.

Дозаторы пипеточные одноканальные объемом дозирования 5,0 см^3 и 10,0 см^3 и погрешностью дозирования не более 2 %.

Аргон газообразный по ГОСТ 10157.

Ацетилен растворенный и газообразный технический в баллонах по ГОСТ 5457.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота азотная ос.ч., концентрированная по ГОСТ 11125, раствор в дистиллированной воде (1:1) по объему и раствор в дистиллированной воде молярной концентрации с(HNO_3) = 2 моль/дм^3.

Кислота лимонная моногидрат и безводная по ГОСТ 3652, х.ч., раствор массовой долей 2 % в дистиллированной воде.

Карбамид по ГОСТ 6691, раствор массовой долей 20 % в дистиллированной воде.

Натрия боргидрид х.ч..

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч.

Пропан-бутан, смесь в баллонах по ГОСТ 20448.

Фильтр обеззоленный (синяя лента).

Допускается применение других средств измерения, оборудования и реактивов по метрологическим, техническим характеристикам и качеству не ниже указанных в настоящем стандарте.

4 Подготовка к проведению измерения

4.1 Отбор проб

Отбор и подготовку лабораторной пробы к испытанию проводят в соответствии с требованиями нормативного документа на конкретный вид продукта.

4.2 Подготовка лабораторной посуды

4.2.1 Лабораторную посуду после мойки в растворе любого моющего средства промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. Непосредственно перед использованием посуду обрабатывают водным раствором горячей азотной кислоты (1:1) по объему, ополаскивают дистиллированной водой и сушат.

4.2.2 Посуду, используемую для хранения растворов мышьяка с заданной концентрацией, необходимо перед использованием заполнить раствором, подлежащим хранению, выдержать 2—3 сут, слить раствор и ополоснуть дистиллированной водой.

4.3 Минерализация пробы

Минерализацию пищевых продуктов и продовольственного сырья (за исключением продуктов с содержанием жиров более 60 %) проводят по ГОСТ 26929 способом сухой минерализации или в автоклавах азотной кислотой без добавления перекиси водорода.

Минерализацию жировых продуктов и сыров проводят способом кислотной экстракции водным раствором азотной кислоты по ГОСТ 26929.

Для проведения минерализации из объединенной лабораторной пробы для испытаний отбирают две параллельные навески испытуемого продукта в количестве, указанном в таблице 1.

Таблица 1

Наименование продукта	Масса навески для минерализации, г	
	Сухая минерализация или кислотная экстракция	Минерализация в автоклавах
Фрукты, овощи, картофель	5	2
Продукты переработки фруктов, овощей, картофеля	2	2
Мясо и мясо птицы	5	2
Печень, почки и др. субпродукты	2	2
Консервы мясные и мясорастительные	2	2
Желатин	1	0,5
Яйцо, меланж	5	2
Яичный порошок	1	0,5
Растительные масла и продукты их переработки, животные жиры	5	–
Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные, водоросли и продукты их переработки	2	1
Зерно и продукты его переработки	2	1
Хлеб и хлебобулочные изделия	2	2
Кондитерские изделия	2	1
Молоко и молочные продукты: жидкие сухие творог, сыры молочные консервы сливочное масло	 10 1 2 3 5	 3 0,5 2 2 —
Вино и виноматериалы	3	3
Коньяк и коньячный спирт	3	3
Пиво	3	3
Минеральная вода	5	5
Безалкогольные напитки	5	5

Одновременно готовят два контрольных раствора — минерализата без навесок продуктов, проводя одни и те же стадии обработки с добавлением тех же количеств реактивов и с использованием одинаковой посуды.

4.4 Приготовление испытуемого раствора

4.4.1 Золу, полученную по способу сухого озоления, растворяют при нагревании в 15 $см^3$ азотной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$. Горячий раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, смывая остатки минерализата на фильтр 20 $см^3$ горячего водного раствора азотной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 5 $см^3$ раствора карбамида массовой долей 20 %, 1$см^3$ раствора лимонной кислоты массовой долей 2 %, доводят объем раствора в колбе до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$ и перемешивают.

4.4.2 Раствор, полученный по способу кислотной экстракции, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, смывают остатки раствора порциями дистиллированной воды, добавляют 5 $см^3$ раствора карбамида массовой долей 20 %, 1 $см^3$ раствора лимонной кислоты массовой долей 2 %, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

4.4.3 Минерализат, полученный в автоклаве, количественно переносят в термостойкий химический стакан вместимостью 50 $см^3$, ополаскивают автоклав 2 $см^3$ дистиллированной воды, осторожно, не допуская бурного кипения, упаривают с открытой крышкой на электроплитке до объема 1—2 $см^3$. Полученный раствор должен быть бесцветным или слегка желтоватым. В стакан добавляют 10 $см^3$ дистиллированной воды, доводят раствор до кипения и кипятят 10 мин. После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, ополаскивают стенки стакана порциями раствора азотной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$, добавляют 2,5 $см^3$ раствора карбамида массовой долей 20 %, 0,5 $см^3$ раствора лимонной кислоты массовой долей 2 %, доводят объем раствора в колбе до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$ и перемешивают.

4.4.4 Одновременно с испытуемыми растворами проводят подготовку контрольных растворов, выполняя все стадии подготовки в той же последовательности.

4.5 Приготовление раствора боргидрида натрия

Раствор боргидрида натрия, применяемый для проведения реакции гидрирования мышьяка, готовят согласно эксплуатационно-технической документации на используемый тип генератора гидридов. Раствор стабилизируют гидроокисью натрия, массовая доля которого в растворе составляет 1 %. После приготовления раствор боргидрида натрия сразу переливают в полиэтиленовую или фторопластовую посуду, выдерживают 1 ч под часовым стеклом, при наличии осадка или взвешенных частиц — фильтруют. Раствор готовят в день использования.

4.6 Приготовление стандартных растворов

4.6.1 Приготовление фонового раствора

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ вносят 400 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 10 $см^3$ раствора лимонной кислоты массовой долей 2 % и 128 $см^3$ азотной кислоты ос.ч. концентрированной, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Фоновый раствор используют для разбавления стандартных и испытуемых растворов, а также в качестве нулевого стандарта.

4.6.2 Приготовление основного стандартного раствора мышьяка массовой концентрации 5 мкг/$см^3$

Вскрывают ампулу стандартного образца состава раствора ионов мышьяка (0,1 мг/$см^3$), выливают в сухой стакан, мерной пипеткой отбирают 5 $см^3$, помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят объем раствора в колбе до метки фоновым раствором и перемешивают. Выдерживают 6 ч.

Раствор хранят не более 3 мес.

4.6.3 Приготовление стандартных рабочих растворов мышьяка

Стандартный рабочий раствор I (массовая концентрация мышьяка 0,5 мкг/$см^3$) готовят путем разбавления основного стандартного раствора мышьяка в 10 раз фоновым раствором.

Стандартный рабочий раствор II (массовая концентрация мышьяка 0,1 мгк/$см^3$) готовят путем разбавления основного стандартного раствора мышьяка в 50 раз фоновым раствором.

Растворы хранят не более 10 дней.

4.6.4 Приготовление градуировочных растворов

Концентрация мышьяка в градуировочных растворах должна находиться в пределах диапазона рабочих концентраций: от 0,001 до 0,020 мкг/$см^3$.

Готовят пять градуировочных растворов массовой концентрации мышьяка: 0,001, 0,002, 0,005, 0,010 и 0,020 мкг/$см^3$.

Градуировочные растворы с разной концентрацией мышьяка готовят путем разбавления стандартных рабочих растворов I и II фоновым раствором.

Растворы готовят в день использования.

5 Проведение измерений

5.1 Подготовка прибора и выбор условий измерения

Подключение генератора, включение, настройку и вывод на рабочие режимы генератора и спектрометра проводят по прилагаемым к приборам техническим инструкциям.

Условия измерения.

Режим работы спектрометра — атомно-абсорбционный с корректором неселективных помех и измерением интегральных значений абсорбции.

Длина волны — 193,7 нм.

Способ разогрева кварцевой кюветы — электротермический или с помощью пламени (окислительное пламя ацетилен / воздух или стехиометрическое — пропан / воздух).

Разогрев кюветы выполняют в две стадии — в течение 5 мин разогревают кювету при одновременном ее продуве воздухом, затем включают продув аргоново-воздушной смесью с объемной долей воздуха 5—10 % и продолжают разогрев еще 5—7 мин.

Расход испытуемого и градуировочных растворов на одно определение регламентируется технической документацией на используемый тип генератора гидридов и для всех типов генераторов не должен превышать 10 $см^3$.

5.2 Построение градуировочного графика

5.2.1 Проводят измерение аналитического сигнала (оптической плотности) для градуировочного раствора мышьяка массовой концентрации 0,020 $мкг/см^3$ не менее четырех раз. Первые 2—4 измерения служат для стабилизации работы генератора гидридов. Расхождение между результатами двух последних измерений не должно превышать 14 % от их среднеарифметического значения, A, определенного по формуле:

$$A = \frac{A' + A''}{2}, \qquad (1)$$

где A' и A'' — результаты последних измерений.

Измерение градуировочных растворов мышьяка массовой концентрации 0,010; 0,005; 0,002; 0,001 $мкг/см^3$ проводят по два раза в порядке понижения концентрации, измерение нулевого градуировочного раствора проводят четыре раза. Находят среднеарифметические значения полученных результатов.

5.2.2 Проводят контроль на чистоту реактивов, используемых для приготовления градуировочных растворов. Результаты контроля считают удовлетворительными, если среднее значение полученное для нулевого градуировочного раствора A_0, не превышает половины от среднего значения A_u полученного для градуировочного раствора мышьяка массовой концентрации 0,001 $мкг/см^3$,

$$A_0 \le 0{,}5A_1. \qquad (2)$$

5.2.3 Построение градуировочногографика выполняют по методу наименьших квадратов с помощью программного обеспечения спектрометра. График строят в координатах «интегральное значение абсорбции» — «массовая концентрация мышьяка» с использованием для аппроксимации данных параболической функции.

5.2.4 Построение градуировочного графика выполняют не реже одного раза в месяц, а также после замены используемых реактивов, кварцевой кюветы или спектральной лампы на мышьяк.

5.3 Определение предела обнаружения

5.3.1 После построения градуировочного графика проводят 10—20-кратное измерение массовой концентрации мышьяка в нулевом градуировочном растворе. На основе полученных данных рассчитывают среднеквадратическое отклонение для единичного измерения S_o, $мкг/см^3$, по формуле

$$S_o = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (c_i - c)^2 / (n-1)}, \qquad (3)$$

где c_i — результат i-го измерения;

c — среднее значение из n измерений;

n — число параллельных измерений.

5.3.2 За предел обнаружения принимается утроенное стандартное отклонение — $3S_O$, значение которого не должно превышать заданного значения, равного 0,0003 $мкг/см^3$.

5.4 Контроль стабильности градуировочного графика и его уточнение

5.4.1 Периодичность контроля

Контроль градуировочного графика выполняют перед началом измерений испытуемых и контрольных растворов, а также в процессе работы через каждые 20 измерений. Для проведения контроля используют градуировочный раствор мышьяка массовой концентрации 0,010 $мкг/см^3$ и фоновый раствор.

5.4.2 Контроль и уточнение наклона градуировочного графика

Выбирают в меню программного обеспечения процедуру уточнения градуировочного графика и проводят два измерения градуировочного раствора мышьяка массовой концентрации

0,010 мкг/см^3. Если контрольная процедура выполняется в начале работы, то проводят еще 3—4 дополнительных измерения и оставляют два последних результата. По полученным данным вычисляют поправочный коэффициент *к*, равный отношению массовой концентрации мышьяка в градуировочном растворе $c_г$ к массовой концентрации, рассчитанной по градуировочному графику $c_и$:

$$k = c_г/c_и. \quad (4)$$

Значение k должно находиться в пределах 0,9—1,1.

5.4.3 Контроль смещения градуировочного графика

Проводят 2—3 измерения фонового раствора для очистки генератора и два контрольных измерения этого же раствора. Находят среднеарифметическое значение результатов контрольных измерений. Абсолютная величина расхождения между результатами измерения массовой концентрации мышьяка в фоновом растворе, полученными при выполнении контрольной процедуры и при построении градуировочного графика, не должна превышать 0,0003 мкг/см^3.

5.4.4 Результаты контроля

При отрицательных результатах контроля стабильности градуировочного графика проводят его повторное построение.

5.5 Проведение измерений испытуемых и контрольных растворов

5.5.1 Измерения каждого контрольного раствора выполняют дважды. Результаты измерений массовой концентрации мышьяка в контрольных растворах не должны превышать 0,001 мкг/см^3, а абсолютная величина расхождения между параллельными значениями концентрации должна быть не более 0,0003 мкг/см^3.

5.5.2 После того как получены данные по контрольным растворам проводят измерения испытуемых растворов. С каждым раствором проводят два измерения, по результатам которых находят среднеарифметические значения массовой концентрации мышьяка.

Если результаты измерений массовой концентрации мышьяка в испытуемом растворе превышают 0,020 мкг/см^3, проводят его разбавление фоновым раствором. Коэффициент разбавления F определяют, как отношение объема раствора после разбавления V_o к объему аликвоты V_1, взятой для разбавления

$$F = V_0/V_1. \quad (5)$$

6 Обработка результатов измерений

Массовую долю мышьяка в пробе m, млн-^{1} (мг/кг), рассчитывают по формуле

$$m = \frac{(c_X F - c_K) V}{P}, \quad (6)$$

где c_x — массовая концентрация мышьяка в испытуемом растворе, мкг/см^3;

c_K — массовая концентрация мышьяка в контрольном растворе, мкг/см^3;

V — исходный объем испытуемого раствора, см^3;

P — навеска пробы, г;

F— коэффициент разбавления испытуемого раствора.

Если разность (c_X—c_K) оказывается меньше нижней границы градуировочного графика, равной 0,001 мкг/см^3, то дается односторонняя оценка максимально возможной массовой доли мышьяка в продукте

$$m_{max} < \frac{0{,}001\ V}{P}\ \text{млн}^{-1}\ (\text{мг/кг}). \quad (7)$$

За окончательный результат измерения принимают среднеарифметическое m_x результатов, полученных для двух параллельных испытуемых растворов, m1 и m_2, если расхождение между ними не превышает норматива оперативного контроля сходимости d

$$\frac{|m_1 - m_2|}{m_x} \cdot 100 \le d. \quad (8)$$

Значение норматива оперативного контроля сходимости d приведено в таблице 2.

Окончательный результат измерения округляют до второго десятичного знака.

7 Характеристики погрешности метода

Значение характеристик погрешности и нормативов ее контроля в диапазоне измерений массовой доли мышьяка от 0,01 до 20 мин$^{-1}$ (мг/кг) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Граница относительной погрешности метода 8, %(P=0,95;N=2)	Норматив оперативного контроля сходимости *d*, % (*P* = 0,95; n = 2)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости *D*, % (*P* = 0,95;N = 2)
35	28	50

Границы абсолютной погрешности результатов измерения массовой доли мышьяка Δ, млн$^{-1}$ (мг/кг), при доверительной вероятности P = 0,95 рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0{,}01 m_x \cdot \delta, \qquad (9)$$

где m_x — окончательный результат измерения массовой доли мышьяка в пробе, млн$^{-1}$ (мг/кг);

δ — граница относительной погрешности, %.

8 Оформление результатов измерениий

Результат измерения в протоколе и документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$m_x \pm \Delta \text{ при } P = 0{,}95, \qquad (10)$$

где m_x — окончательный результат измерения массовой доли мышьяка в пробе, млн$^{-1}$ (мг/кг);

Δ — граница абсолютной погрешности, млн$^{-1}$ (мг/кг), рассчитанная по формуле 9.

9 Контроль точности результатов измерениий

9.1 Оперативный контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят для каждой анализируемой пробы пищевого продукта в соответствии с алгоритмом, приведенным в разделе 6.

9.2 Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются пробы пищевых продуктов. Масса отобранной для контроля пробы должна соответствовать удвоенной массе, необходимой для проведения анализа. Отобранную пробу делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с настоящим стандартом, получают два результата в разных лабораториях или в одной, причем в этом случае максимально варьируют условия проведения анализа, т.е. используют разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов, в работе участвуют разные операторы. Относительное расхождение между двумя полученными результатами измерений (m_{x1} и m_{x2}) не должно превышать норматива оперативного контроля воспроизводимости

$$\frac{|m_{x1} - m_{x2}|}{m_{ср}} \cdot 100 \le D, \qquad (11)$$

где $m_{ср}$ — среднеарифметическое полученных результатов измерений, млн$^{-1}$ (мг/кг);

D — значение норматива оперативного контроля воспроизводимости, приведенное в таблице 2.

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

9.3 Оперативный контроль погрешности

9.3.1 Оперативный контроль погрешности с использованием метода добавок

Контроль погрешности методом добавок проводят с использованием проб пищевых продуктов.

Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с настоящим стандартом, и получают окончательный результат измерения массовой доли мышьяка в пробе — m_x; во вторую пробу вносят добавку мышьяка (с использованием стандартных растворов) и анализируют в точном соответствии с настоящим

стандартом, получая окончательный результат измерения массовой доли мышьяка в пробе с добавкой — m_g

$$| m_g - m_x - g | \le K, \qquad (12)$$

где K— норматив оперативного контроляпогрешности, млн$^{-1}$ (мг/кг);

g — массовая доля мышьяка, внесенного в пробу с добавкой, млн$^{-1}$ (мг/кг).

Значение норматива оперативного контроля погрешности при P = 0,95 рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}84 \sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2}, \qquad (13)$$

где Δ и Δ_g — границы абсолютной погрешности измерения массовой доли мышьяка в пробе и пробе с добавкой, млн$^{-1}$ (мг/кг), рассчитанные по формуле 9.

9.3.2 Оперативный контроль погрешности с использованием аттестованных стандартных образцов состава пищевых продуктов

Выполняют измерения массовой доли мышьяка в стандартном образце продукта в точном соответствии с настоящим стандартом. Решение об удовлетворительной погрешности результатов измерений принимают при выполнении условия:

$$| m_x - m_{ст} | \le K_{ст}, \qquad (14)$$

где m_x — окончательный результат измерения массовой доли мышьяка в стандартном образце (пробе), млн$^{-1}$ (мг/кг);

$m_{ст}$ — аттестованное значение массовой доли мышьяка в стандартном образце, млн$^{-1}$ (мг/кг);

$K_{ст.}$ — норматив оперативного контроля погрешности, млн$^{-1}$ (мг/кг).

Значение норматива $K_{ст}$ при P = 0,95 рассчитывают по формуле:

$$K_{ст} = 0{,}84 \sqrt{\Delta^2 + \Delta_{ст}^2}, \qquad (15)$$

где $\Delta_{ст.}$ — граница абсолютной погрешности аттестованного значения массовой доли мышьяка в стандартном образце, млн$^{-1}$ (мг/кг).

Δ — граница абсолютной погрешности результата измерения массовой доли мышьяка, вычисленная по формуле 9.

УДК 664:546.56.06:006.354 МКС 67.040 Н09

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

gost.e-ecolog.ru