МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31707— 2012 (EN 14627:2005)

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Определение следовых элементов. Определение общего мышьяка и селена методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов с предварительной минерализацией пробы под давлением

(EN 14627:2005, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности» (ГНУ «ВНИИКОП») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 1 октября 2012 г. № 51)

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
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1775-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31707—2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2013 г.

5 Настоящий стандарт модифицирован по отношению к европейскому региональному стандарту EN 14627:2005 Foodstuffs — Determination of trace elements — Determination of total arsenic and selenium by hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS) after pressure digestion (Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение общего мышьяка и селена методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов с предварительной минерализацией пробы под давлением). При этом в него не включены третий абзац раздела 1 и первый абзац раздела 2 примененного регионального стандарта, содержание которого нецелесообразно использовать в межгосударственной стандартизации, поскольку данные элементы имеют рекомендательный или поясняющий характер и содержат ссылку на региональный стандарт, не имеющий соответствующего аналога на территории указанных выше государств. Эти структурные элементы, не включенные в основную часть настоящего стандарта, приведены в дополнительном приложении ДА. Дополнительные фразы и ссылки, включенные в текст стандарта для учета потребностей национальной экономики указанных выше государств и особенностей межгосударственной стандартизации, выделены светлым курсивом, а объяснения причин их включения приведены в сносках.

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия — модифицированная (MOD).

Стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 53182—2008 (ЕН 14627:2005)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет.

© Стандартинформ, 2014

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 2
3.1 Общие положения 2
3.2 Определение общего мышьяка 2
3.3 Определение селена 2
4 Реактивы 2
4.1 Общие положения 2
4.2 Реактивы для определения мышьяка 2
4.3 Реактивы для определения селена 4
5 Приборы и оборудование 5
6 Проведение испытаний 5
6.1 Определение общего мышьяка 5
6.2 Определение селена 6
6.3 Процедура спектрометрического анализа 6
6.4 Контроль правильности результатов анализа 7
7 Обработка результатов измерений 7
8 Предел количественного определения 7
9 Прецизионность результатов анализа 8
9.1 Общие положения 8
9.2 Повторяемость 8
9.3 Воспроизводимость 8
10 Требования к содержанию протокола испытаний 9
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных испытаний 10
Приложение ДА (справочное) Элементы стандарта EN 14627:2005, не включенные в основную часть настоящего стандарта 13
Библиография 14

Введение

В настоящий стандарт включены дополнительные по отношению к региональному стандарту EN 14627:2005 требования, отражающие потребности национальной экономики государств, указанных в предисловии, и особенности изложения межгосударственных стандартов (в соответствии с ГОСТ 1.5), а именно:

- указаны типы средств измерений объема и мерной лабораторной посуды, используемых для данного метода определения;
- приведен перечень ссылочных межгосударственных стандартов, использованных при установлении дополнительных требований.

Указанные дополнительные требования, включенные в настоящий стандарт, выделены полужирным курсивом.

Настоящий стандарт допустимо использовать только после проведения в лаборатории валидации (для конкретного целевого применения) регламентируемой стандартом методики.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Определение следовых элементов. Определение общего мышьяка и селена методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов с предварительной минерализацией пробы под давлением

Foodstuffs. Determination of trace elements.
Determination of total arsenic and selenium by hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS) after pressure digestion

Дата введения — 2013 —07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего мышьяка и метод определения селена в пищевых продуктах с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с предварительной генерацией гидридов определяемых элементов в растворе пробы, полученном способом кислотной минерализации под давлением.

Настоящий стандарт не распространяется на пищевые продукты, для которых методы определения мышьяка и селена регламентированы специальными стандартами, что необходимо иметь в виду при выборе метода определения.

2 Нормативные ссылки*

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ ISO 5725-1—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие положения и определения

ГОСТ ISO 5725-2—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—88) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. технические условия

ГОСТ 29227—91 (ISO 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31671—2012 (EN 13805:2002) Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

* Данная информация приведена для обеспечения соответствия содержания настоящего стандарта ГОСТ 1.5.

Издание официальное

3 Сущность метода

3.1 Общие положения

Метод основан на определении мышьяка и селена с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с предварительной генерацией гидридов определяемых элементов в растворе пробы, минерализованной кислотой под давлением в соответствии с *ГОСТ 31671.*

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ!

Применение настоящего стандарта влечет за собой использование опасных веществ, материалов, процедур и оборудования. В задачи стандарта не входит решение проблем, связанных с обеспечением безопасности при его применении. Ответственность за принятие надлежащих мер предосторожности и соблюдение правил техники безопасности лежит на пользователе настоящего стандарта.

3.2 Определение общего мышьяка

Ионы мышьяка реагируют с борогидридом натрия в кислой среде с образованием гидрида мышьяка, который отгоняется потоком газа в разогретую измерительную кювету, где происходит его атомизация. Количественный анализ мышьяка проводят методом измерения атомной абсорбции при длине волны 193,7 нм.

Для избежания ошибок, обусловленных различной чувствительностью определения мышьяка (III) и мышьяка (V) по способу образования гидридов, перед спектрометрическим измерением необходимо восстановить мышьяк (V) до мышьяка (III).

Для некоторых продуктов определение всех форм мышьяка, присутствующего в пробе, может потребовать минерализации пробы при температуре до 320 °С с целью перевода всех соединений мышьяка в форму, пригодную для гидрирования.

Примечание — Это явление, характерное для морепродуктов, отмечено также в ходе межлабораторных испытаний данного метода для рисового порошка и порошка из свиных почек.

3.3 Определение селена

Ионы селена реагируют с борогидридом натрия в кислой среде с образованием гидрида селена, который отгоняется потоком газа в разогретую измерительную кювету, где происходит его атомизация. Количественный анализ селена проводят методом измерения атомной абсорбции при длине волны 196,0 нм.

Поскольку при оговоренных в стандарте условиях определение селена (VI) невозможно, минерализацию пробы следует проводить в режиме, обеспечивающем присутствие в минерализате селена только в четырехвалентной форме. Температура минерализации выше 280 °С может привести к повышению содержания селена (VI).

4 Реактивы

4.1 Общие положения

Концентрация определяемого элемента в используемых реактивах и воде должна быть настолько мала, чтобы не оказывать влияния на результаты испытаний.

В качестве основных стандартных растворов определяемых элементов рекомендуется использовать аттестованные стандартные образцы при наличии таковых в продаже (см. 4.2.8 и 4.3.6).

4.2 Реактивы для определения мышьяка

4.2.1 Кислота соляная концентрированная (водный раствор массовой долей 30 %, плотностью 1,15 г/см^3).

4.2.2 Кислота азотная концентрированная (водный раствор массовой долей не менее 65 %, плотностью около 1,4 г/см^3).

4.2.3 Кислота азотная, водный раствор. Готовят смешиванием равных объемов азотной кислоты по 4.2.2 и воды.

4.2.4 Натрия борогидрид, раствор массовой концентрации согласно инструкции по эксплуатации генератора гидридов используемого типа.

Требуемая массовая концентрация борогидрида натрия в растворе варьирует в зависимости от типа используемого генератора гидридов, поэтому следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации прибора. Например, при работе с генератором проточно-инжекционного типа (см. 6.3.1) используют раствор борогидрида натрия массовой концентрации 2 г/дм^3. Для стабилизации в раствор вносят гидроокись натрия, массовая концентрация которой должна составлять 2 г/дм^3. Раствор готовят в день использования и перед применением фильтруют.

4.2.5 Кислота соляная разбавленная, например раствор массовой долей около 3 % (раствор-носитель; используется только в генераторах гидридов проточно-инжекционного типа). Раствор готовят разбавлением соляной кислоты по 4.2.1 объемом около 90 см^3 до объема 1000 см^3. Требуемая концентрация соляной кислоты в растворе-носителе может варьироваться в зависимости от типа используемого генератора гидридов, поэтому следует руководствоваться инструкциями по эксплуатации прибора.

4.2.6 Смешанный раствор иодида калия и аскорбиновой кислоты. Готовят растворением 3 г иодида калия и 5 г аскорбиновой кислоты в воде, объем раствора доводят до 100 см^3. Используют свежеприготовленный (в день использования) раствор. Требуемая массовая концентрация иодида калия и аскорбиновой кислоты в растворе может варьироваться в зависимости от типа используемого генератора гидридов, поэтому следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации прибора.

4.2.7 Гидроксиламин солянокислый, раствор массовой концентрацией 100 г/дм^3.

4.2.8 Мышьяк, основной стандартный раствор массовой концентрации 1000 мг/дм^3. Готовят при отсутствии в продаже стандартного образца состава раствора мышьяка.

Навеску триоксида мышьяка (As_2O_3) массой 1,320 г растворяют в 25 см^3 раствора гидроокиси калия массовой концентрации 200 г/дм^3. Полученный раствор нейтрализуют раствором серной кислоты массовой долей 20 %, используя в качестве индикатора фенолфталеин. Объем нейтрализованного раствора доводят до 1000 см^3 раствором серной кислоты массовой долей 1 %.

4.2.9 Мышьяк, стандартные рабочие растворы

Стандартные рабочие растворы мышьяка готовят последовательным разбавлением основного стандартного раствора, приготовленного по 4.2.8. При разбавлении в растворы вносят достаточное количество соляной кислоты по 4.2.1 (например, 2 см^3 кислоты на 100 см^3 раствора).

Пример серии разбавлений основного раствора:

$$1000\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[5/100]{} 50\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[5/50]{} 5\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[1/50]{} 0{,}1\ \text{мг/дм}^3.$$

Стандартный раствор мышьяка массовой концентрации 5 мг/дм^3 при массовой доле соляной кислоты в растворе 0,6 % стабилен, как минимум, в течение одной недели.

4.2.10 Мышьяк, градуировочные растворы

Готовят пять градуировочных растворов таким образом, чтобы массовая концентрация мышьяка в них не выходила за границы диапазона линейной зависимости абсорбции от концентрации для данного прибора и охватывала диапазон ожидаемых массовых концентраций мышьяка в минерализованной пробе. Градуировочные растворы готовят путем разбавления стандартного рабочего раствора мышьяка массовой концентрации 0,1 мг/дм^3 водой с добавлением азотной кислоты. Азотную кислоту добавляют в количестве, необходимом для обеспечения той же ее концентрации, что и в растворе пробы.

Пример приготовления серии градуировочных растворов в диапазоне от 1 до 10 мкг/дм^3:

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[1/100]{} 1\ \text{мкг/дм}^3;$$

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[3/100]{} 3\ \text{мкг/дм}^3;$$

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[5/100]{} 5\ \text{мкг/дм}^3;$$

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[8/100]{} 8\ \text{мкг/дм}^3;$$

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[10/100]{} 10\ \text{мкг/дм}^3.$$

Допускается готовить градуировочные растворы непосредственно в реакционном сосуде для предварительного восстановления (см. 6.1.2).

Градуировочные растворы готовят в день использования.

Рекомендуется следующая процедура приготовления стандартных рабочих растворов и градуировочных растворов. В мерную колбу подходящей вместимости вносят некоторое количество воды и азотную кислоту в необходимом объеме. Содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, после чего в колбу пипеткой добавляют основной раствор или стандартный рабочий раствор и доводят объем содержимого в колбе водой до метки.

4.2.11 Фоновый раствор

Готовят водный раствор азотной кислоты той же концентрации, что и в растворе пробы.

4.3 Реактивы для определения селена

4.3.1 Кислота соляная концентрированная (водный раствор массовой долей 25 %, плотностью 1,13 г/см^3).

4.3.2 Кислота азотная концентрированная по 4.2.2.

4.3.3 Кислота азотная, водный раствор по 4.3.3.

4.3.4 Натрия борогидрид, раствор по 4.3.4.

Массовая концентрация борогидрида натрия в растворе варьирует в зависимости от типа используемого генератора гидридов, поэтому следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации прибора.

4.3.5 Кислота соляная разбавленная, например раствор массовой долей около 3 % (раствор-носитель, используется только в генераторах гидридов проточно-инжекционного типа). Раствор готовят разбавлением соляной кислоты по 4.3.1 объемом около 110 см^3 до объема 1000 см^3. Требуемая концентрация соляной кислоты в растворе-носителе может варьироваться в зависимости от типа используемого генератора гидридов, поэтому следует руководствоваться инструкциями по эксплуатации прибора.

4.3.6 Селен, основной стандартный раствор массовой концентрации 1000 мг/дм^3. Готовят при отсутствии в продаже стандартного образца состава раствора селена.

Навески диоксида селена (SeO_2) массой 1,405 г и гидроокиси натрия массой 2 г растворяют приблизительно в 50 см^3 воды, после чего объем раствора доводят водой до 1000 см^3.

4.3.7 Селен, стандартные рабочие растворы

Стандартные рабочие растворы селена готовят последовательным разбавлением основного стандартного раствора, приготовленного по 4.3.6. При разбавлении в растворы вносят достаточное количество соляной кислоты по 4.3.1 (например, 2 см^3 кислоты на 100 см^3 раствора).

Пример серии разбавлений основного раствора:

$$1000\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[5/100]{} 50\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[5/50]{} 5\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[1/50]{} 0{,}1\ \text{мг/дм}^3.$$

Стандартный раствор селена массовой концентрации 5 мг/дм^3 при массовой доле соляной кислоты в растворе 0,5 % стабилен, как минимум, в течение одной недели.

4.3.8 Селен, градуировочные растворы

Готовят пять градуировочных растворов таким образом, чтобы диапазон массовых концентраций селена в них не выходил за границы диапазона линейной зависимости абсорбции от концентрации для данного прибора и охватывал диапазон ожидаемых массовых концентраций селена в минерализованной пробе. Градуировочные растворы готовят путем разбавления стандартного рабочего раствора селена массовой концентрации 0,1 мг/дм^3 водой с добавлением азотной кислоты. Азотную кислоту добавляют в количестве, необходимом для обеспечения той же ее концентрации, что и в растворе пробы.

Пример приготовления серии градуировочных растворов в диапазоне от 1 до 10 мкг/дм^3:

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[1/100]{} 1\ \text{мкг/дм}^3;$$

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[3/100]{} 3\ \text{мкг/дм}^3;$$

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[5/100]{} 5\ \text{мкг/дм}^3;$$

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[8/100]{} 8\ \text{мкг/дм}^3;$$

$$0{,}1\ \text{мг/дм}^3 \xrightarrow[10/100]{} 10\ \text{мкг/дм}^3.$$

Градуировочные растворы готовят в день использования.

Рекомендуется следующая процедура приготовления стандартных рабочих растворов и градуировочных растворов. В мерную колбу подходящей вместимости вносят некоторое количество воды и азотную кислоту в необходимом объеме. Содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, после чего в колбу пипеткой добавляют основной раствор или стандартный рабочий раствор и доводят объем содержимого в колбе водой до метки.

4.3.9 Фоновый раствор

Готовят водный раствор азотной кислоты той же концентрации, что и в растворе пробы.

5 Приборы и оборудование

5.1 Общие положения

Все оборудование и элементы приборов, контактирующие с раствором пробы и другими используемыми при испытании растворами, следует тщательно обработать в соответствии с [1] с целью предотвращения контаминации.

5.2 Атомно-абсорбционный спектрометр, укомплектованный аксессуарами для работы в режиме генерации гидридов.

5.3 Источники резонансного излучения мышьяка и селена (лампы с полым катодом или безэлектродные лампы высокочастотного разряда).

5.4 Баня ультразвуковая.

5.5 Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10, 25, 50, 250 и 1000 см^3.

5.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 по ГОСТ 29227.

5.7 Дозаторы пипеточные переменного объема дозирования в диапазоне 0,040 — 1,000 см^3 относительной погрешностью дозирования ± 1 %.

5.8 Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 1770.*

6 Проведение испытаний

6.1 Определение общего мышьяка

6.1.1 Общие положения

Во избежание заниженных результатов раствор пробы, полученный методом минерализации под давлением в соответствии с *ГОСТ 31671*, дегазируют в ультразвуковой бане. Перед спектрометрическим измерением проводят процедуру восстановления мышьяка в растворе.

6.1.2 Предварительное восстановление мышьяка

Объем раствора, требуемый для спектрометрического анализа, варьирует в зависимости от типа используемого генератора гидридов. Поэтому соблюдение указанных ниже объемов растворов не является обязательным требованием, однако соотношение этих объемов следует сохранять таким же, как в приведенном ниже примере.

В стеклянный сосуд подходящей вместимости вносят 2 см^3 градуировочного раствора по 4.2.10 и 2 см^3 соляной кислоты по 4.2.1, содержимое сосуда тщательно перемешивают. Далее в сосуд вносят 1 см^3 смешанного раствора иодида калия и аскорбиновой кислоты по 4.2.6, содержимое снова тщательно перемешивают. Сосуд выдерживают в открытом состоянии при комнатной температуре в течение 45 мин, после чего суммарный объем содержимого в нем доводят водой до 10 см^3 и тщательно перемешивают. Полученный раствор используют для спектрометрического анализа. В случае приготовления градуировочного раствора непосредственно в реакционном сосуде для предварительного восстановления в него вносят стандартный рабочий раствор и фоновый раствор в объемах, необходимых для получения 2 см^3 градуировочного раствора нужной концентрации, далее действуют согласно описанной выше процедуре.

С целью предотвращения пожелтения рекомендуется добавлять в исследуемый раствор хлорид гидроксиламина. Для этого в реакционный сосуд после добавления 2 см^3 градуировочного раствора вносят 1 см^3 раствора хлорида гидроксиламина по 4.2.7, содержимое сосуда тщательно перемешивают. По истечении 15 мин к полученному раствору добавляют соляную кислоту и совершают все прочие действия в соответствии с описанной выше процедурой.

* Данная информация приведена для обеспечения соответствия содержания настоящего стандарта системе обеспечения единства измерений государства, принявшего стандарт.

Аналогичным образом проводят процедуру предварительного восстановления с раствором пробы и фоновым раствором. При необходимости разбавления раствора пробы его вносят в реакционный сосуд в меньшем объеме, компенсируя это добавлением соответствующего количества фонового раствора. Разбавление раствора пробы следует проводить до проведения реакции предварительного восстановления, с тем чтобы концентрация соляной кислоты и восстанавливающего реагента во всех растворах для спектрометрического анализа была одинаковой.

Допускается проводить предварительное восстановление одновременно не более чем для 20 исследуемых растворов. После окончательного разбавления растворов водой перед перемешиванием реакционные сосуды закупоривают. Растворы, имеющие желтую окраску, не следует анализировать, поскольку при этом получаются недостоверные результаты (заниженные или завышенные).

6.2 Определение селена

6.2.1 Общие положения

Селен (VI) не образует гидрида и не восстанавливается при подготовке раствора пробы описанным ниже способом. Поэтому необходимо подбирать условия минерализации пробы, обеспечивающие присутствие в минерализате определяемого элемента только в форме селена (IV). При этом температура минерализации не должна превышать 280 °С. Превышение указанного предела температуры может привести к потерям селена.

6.2.2 Подготовка раствора пробы

Сосуд с раствором пробы, полученным методом минерализации под давлением в соответствии с *ГОСТ 31671*, выдерживают в открытом состоянии не менее 12 ч. Для предотвращения контаминации сосуд прикрывают бумагой, не содержащей пыли. Далее минерализат дегазируют на ультразвуковой бане в течение 5 мин при максимальной мощности. Дегазированный минерализат разбавляют водой до желаемого объема, соблюдая условие: в минерализате, разбавленном до объема 20 см^3, должно содержаться не более 4 см^3 азотной кислоты по 4.3.2, исходя из ее объема, добавленного к навеске пробы перед минерализацией. Полученный раствор снова дегазируют на ультразвуковой бане. С целью уменьшения влияния окислов азота на результат определения перед спектрометрическим анализом рекомендуется выдерживать разбавленный минерализат около одной недели со дня минерализации.

Объем раствора, требуемый для спектрометрического анализа, варьирует в зависимости от типа используемого генератора гидридов. Поэтому соблюдение указанных ниже объемов растворов не является обязательным требованием, однако соотношение этих объемов следует сохранять таким же, как в приведенном ниже примере.

В стеклянный сосуд подходящей вместимости вносят 3 см^3 градуировочного раствора и 3 см^3 соляной кислоты по 4.3.1, содержимое сосуда тщательно перемешивают, полученный раствор используют для спектрометрического анализа. В случае приготовления градуировочного раствора непосредственно в сосуде для спектрометрируемого раствора в него вносят стандартный рабочий раствор и фоновый раствор в объемах, необходимых для получения 3 см^3 градуировочного раствора нужной концентрации.

Аналогичным образом подготавливают раствор пробы и фоновый раствор. При необходимости разбавления раствора пробы используют меньший его объем, компенсируя это добавлением соответствующего количества фонового раствора. Разбавление раствора пробы следует проводить перед добавлением соляной кислоты с тем, чтобы ее концентрация во всех растворах для спектрометрического анализа была одинаковой.

6.3 Процедура спектрометрического анализа

6.3.1 Условия спектрометрических измерений

В зависимости от типа генератора гидриды определяемых элементов получают по одному из следующих трех способов:

a) в проточных генераторах, где раствор пробы и реагенты непрерывно подаются в реакционную ячейку генератора, реакционная смесь потоком инертного газа транспортируется в измерительную кювету спектрометра, в результате чего генерируется постоянный во времени аналитический сигнал спектрометра;

b) в генераторах порционного типа действия, где порцию раствора пробы дозируют в реакционную ячейку генератора вручную, добавление восстанавливающего реактива и транспортировка реакционной смеси инертным газом в измерительную ячейку спектрометра проводится в полуавтоматическом режиме; генерируемый при этом аналитический сигнал спектрометра не постоянен во времени;

с) в генераторах проточно-инжекционного типа, где порция раствора пробы дозируется при помощи петлевого инжектора в раствор-носитель, содержащий соляную кислоту, и переносится потоком этого раствора в смесительную ячейку, в которой происходит реакция с восстанавливающим реактивом; аналитический сигнал спектрометра при данном способе не постоянен во времени.

Объемы анализируемого раствора в описанных способах генерации гидридов различны, соответственно различны пределы обнаружения определяемых элементов.

Массовая концентрация борогидрида натрия в восстанавливающем реактиве и его расход варьируют в зависимости от типа используемого генератора гидридов.

Первоначальную настройку спектрометра и генератора гидридов проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора, затем самостоятельно подбирают оптимальные рабочие параметры.

6.3.2 Проведение спектрометрических измерений

Для измерений используют только растворы, подготовленные по 6.1.2 и 6.2.2.

Компенсируют фоновый сигнал прибора по фоновым растворам по 4.2.11 и 4.3.9 соответственно.

Для градуировки прибора проводят двукратные измерения абсорбции градуировочных растворов различных концентраций, по полученным данным находят градуировочную характеристику. Диапазон градуировки не должен выходить за границы линейности градуировочной характеристики.

Измеряют абсорбцию раствора пробы. Если ее значение выходит за границы градуировки прибора, раствор пробы разбавляют фоновым раствором и проводят повторное измерение. Разбавление раствора пробы следует проводить перед проведением реакции предварительного восстановления при определении мышьяка либо перед добавлением соляной кислоты при определении селена с тем, чтобы концентрация соляной кислоты во всех растворах для спектрометрического анализа была одинаковой.

При серийных измерениях большого числа образцов периодически проверяют стабильность фоновой абсорбции и градуировочной характеристики.

6.4 Контроль правильности результатов анализа

При испытании каждой серии образцов проводят анализ контрольной пробы с известным содержанием определяемого элемента, включающий все стадии, начиная с минерализации. Помимо этого проводят холостой опыт, включающее все стадии с использованием реактивов, применявшихся в данной серии испытаний.

7 Обработка результатов измерений

Массовую долю определяемого элемента в пробе w, мг/кг, рассчитывают по формуле

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

где a — массовая концентрация элемента в измеряемом растворе, мкг/дм^3;

V — объем, до которого доведен минерализат перед проведением испытания, см^3;

F — коэффициент разбавления, учитывающий разбавления в ходе предварительного восстановления и в случае высокой концентрации элемента в измеряемом растворе;

m — масса навески пробы, г.

При необходимости из величины a вычитают массовую концентрацию элемента в измеряемом растворе, полученную при холостом испытании.

8 Предел количественного определения

Используемый спектрометр должен быть пригоден для определения массовых концентраций мышьяка и селена в измеряемом растворе соответственно 0,2 и 0,5 мкг/см^3.

Согласно [1] предел обнаружения и предел количественного определения зависят от следующих параметров:

- модели используемого генератора гидридов;
- способа генерации гидридов;
- содержания и состава компонентов матрицы пробы.

Также предел количественного определения зависит от массы навески пробы и объема разбавления минерализата. В таблице 1 приведены примеры пределов количественного определения.

Таблица 1

Масса навески пробы, г	Объем разбавления минерализата, $см^3$	Предел количественного определения, мг/кг	
		мышьяка	селена
0,5	20	0,008	0,020
2,0	20	0,002	0,005

9 Прецизионность результатов анализа

9.1 Общие положения

Подробности межлабораторных испытаний по определению прецизионности метода приведены в приложении А. Значения метрологических характеристик метода, полученные в результате межлабораторных испытаний, не действительны в иных областях содержаний определяемых элементов и для иных типов матриц, чем те, что указаны в приложении А.

9.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение между результатами двух независимых единичных испытаний, полученными одним методом на идентичном объекте испытаний в одной лаборатории одним оператором с использованием одного оборудования в течение короткого промежутка времени, должно превышать предел повторяемости *r*, приведенный в таблицах 2 и 3, не более чем в 5 % случаев.

9.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между результатами двух единичных испытаний, полученными одним методом на идентичном объекте испытаний в разных лабораториях разными операторами с использованием разного оборудования должно превышать предел воспроизводимости *R*, приведенный в таблицах 2 и 3, не более чем в 5 % случаев.

Таблица 2

Образец	*x*, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
Мука пшеничная обойная	0,065	0,014	0,036
Сельдерей	0,091	0,018	0,034
Шпинат	0,215	0,021	0,047
Свиные почки (BCR, CRM 186)	0,062	0,009	0,023
Белый клевер (BCR, CRM 402)	0,094	0,019	0,025
Рис (NIST, SPM 1588a)	0,298	0,053	0,090

Таблица 3

Образец	*x*, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
Мука пшеничная обойная	0,051	0,009	0,024
Сельдерей	0,077	0,016	0,026
Яйцо	0,718	0,072	0,273
Рыба (зубатка) сублимационной сушки	1,80	0,50	0,52
Рис (NIST, SPM 1588a)	0,374	0,025	0,123
Белый клевер (BCR, CRM 402)	7,23	0,67	1,48
Свиные почки (BCR, CRM 186)	10,5	1,34	1,90

10 Требования к содержанию протокола испытаний

Протокол испытаний должен содержать, как минимум, следующие сведения:

a) всю информацию, необходимую для исчерпывающей идентификации пробы;

b) метод испытания и определяемый элемент со ссылкой на настоящий стандарт;

c) результаты испытаний с указанием единиц измерений;

d) дату отбора пробы и способ отбора (если он известен);

e) дату окончания проведения испытания;

f) информацию о выполнении требований к повторяемости результатов;

g) все детали проведения испытания, не оговоренные в настоящем стандарте или не считающиеся обязательными, а также все инциденты, наблюдавшиеся при проведении испытания, которые могли повлиять на конечный результат.

Приложение А
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Прецизионность метода была установлена в 2000 г. рабочей группой «Сбалансированная диета. Анализ следовых элементов» при «Комиссии Федеральной службы Германии по охране здоровья потребителей и ветеринарной медицине по исполнению статьи 35 Федерального закона Германии о пищевых продуктах», а также рабочей группой «Неорганические компоненты» подразделения «Общество пищевой химии» Германского сообщества химиков в результате межлабораторных испытаний. Межлабораторные испытания проведены и обработаны в соответствии с *ГОСТ ISO 5725-1* и *ГОСТ ISO 5725-2*. Результаты приведены в таблицах А.1 и А.3. Аттестованные значения содержания определяемых элементов в стандартных образцах, использованных в межлабораторных испытаниях, приведены в таблицах А.2 и А.4.

Таблица А.1 — Результаты межлабораторных испытаний на содержание общего мышьяка

Параметр	Образец					
	Мука пшеничная обойная	Сельдерей (порошок)	Шпинат (порошок)	Свиные почки	Белый клевер (сублимационной сушки)	Рис (порошок)
Число образцов	1	1	1	1	1	1
Число лабораторий	10	10	10	10	10	10
Число лабораторий, за исключением выбросов	9	9	9	9	10	8
Число выбросов	1	1	1	1	0	2
Число принятых результатов	24	24	24	22	26	20
Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	0,065	0,091	0,215	0,062	0,094	0,298
Стандартное отклонение повторяемости S_r, мг/кг	0,005	0,007	0,007	0,003	0,007	0,019
Относительное стандартное отклонение повторяемости, %	7,7	7,7	3,3	4,8	7,4	6,4
Предел повторяемости r, мг/кг	0,014	0,018	0,021	0,009	0,019	0,053
Показатель повторяемости Горвица	16	15	13	16	15	13
Индекс повторяемости Горвица (*Horrat R index*)	0,49	0,47	0,26	0,30	0,47	0,49
Стандартное отклонение воспроизводимости S_R, мг/кг	0,013	0,012	0,016	0,008	0,009	0,032
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, %	20	13	7,4	13	9,6	11
Предел воспроизводимости R, мг/кг	0,036	0,034	0,047	0,023	0,025	0,090
Показатель воспроизводимости Горвица	24	23	20	24	23	19
Индекс воспроизводимости Горвица (*Horrat R index*)	0,81	0,57	0,38	0,55	0,41	0,55

Таблица А.2 — Аттестованные значения содержания общего мышьяка в стандартных образцах

Образец	Аттестованное значение, мг/кг	Доверительный интервал, мг/кг	Среднее значение, полученное при межлабораторных испытаниях, мг/кг	Значение z
Свиные почки (BCR, CRM 186)	0,063	0,009	0,062	– 0,2
Белый клевер (BCR, CRM 402)	0,093	0,010	0,094	0,2
Рис (NIST, SPM 1588a)	0,29	0,05	0,298	0,3

Таблица А.3 — Результаты межлабораторных испытаний на содержание селена

Параметр	Образец						
	Мука пшеничная обойная	Сельдерей (порошок)	Яичный порошок	Рыба (зубатка) сублимационной сушки	Рис (порошок)	Белый клевер (сублимационной сушки)	Свиные почки
Число образцов	1	1	1	1	1	1	1
Число лабораторий	7	7	7	7	7	7	7
Число лабораторий, за исключением выбросов	7	7	7	7	7	6	6
Количество выбросов	0	0	0	0	0	1	1
Количество принятых результатов	14	14	14	14	14	12	12
Среднее значение $\overline{x}$, мг/кг	0,051	0,077	0,718	1,8	0,374	7,23	10,5
Стандартное отклонение повторяемости S_r, мг/кг	0,003	0,009	0,026	0,177	0,009	0,236	0,473
Относительное стандартное отклонение повторяемости, %	5,9	12	3,6	9,8	2,4	3,3	4,5
Предел повторяемости r, мг/кг	0,009	0,016	0,072	0,502	0,025	0,668	1,34
Показатель повторяемости Горвица	16	15	11	10	12	7,8	7,4
Индекс повторяемости Горвица (*Horrat R index*)	0,36	0,47	0,32	1,02	0,19	0,42	0,61
Стандартное отклонение воспроизводимости S_R, мг/кг	0,008	0,009	0,097	0,182	0,044	0,523	0,671
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, %	16	12	14	10	12	7,2	6,4
Предел воспроизводимости R, мг/кг	0,024	0,026	0,273	0,515	0,123	1,48	1,90
Показатель воспроизводимости Горвица	25	23	17	15	19	12	11
Индекс воспроизводимости Горвица (*Horrat R index*)	0,65	0,50	0,80	0,89	0,83	0,61	0,56

Таблица А.4 — Аттестованные значения содержания селена в стандартных образцах

Образец	Аттестованное значение, мг/кг	Доверительный интервал, мг/кг	Среднее значение, полученное при межлабораторных испытаниях, мг/кг	Значение z
Свиные почки (BCR, CRM 186)	10,3	0,5	10,5	0,5
Белый клевер (BCR, CRM 402)	6,70	0,25	7,23	2,1
Рис (NIST, SPM 1588a)	0,38	0,04	0,37	0,2

Приложение ДА
(справочное)

Элементы стандарта EN 14627:2005, не включенные в основную часть настоящего стандарта

ДА.1 Элементы стандарта EN 14627, не включенные в основную часть настоящего стандарта, приведены в таблице ДА.1.

Таблица ДА.1

Исключенный элемент стандарта EN 14627:2005	Текст исключенного элемента
Раздел 1, абзац 3	Для определения высоких содержаний общего мышьяка, например в морепродуктах, допустимо использовать метод, изложенный в EN 14332:2004
Раздел 2, абзац 1	Приведенные в данном разделе нормативные документы являются обязательными для применения настоящего стандарта. Датированные ссылки предполагают допустимость использования документа только соответствующей даты издания. Недатированные ссылки предполагают использование последнего издания документа, включая все изменения

Библиография

[1] EN 13804:2002 Foodstuffs. Determination of trace elements. Performance criteria, general considerations and sample preparation (Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Требования к методам, общие положения и методы подготовки проб)

УДК 663/664:543.9:006.354 МКС 67.050 MOD

Ключевые слова: пищевые продукты, определение общего мышьяка и селена, метод атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов, минерализация пробы под давлением

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *Е.В. Беспрозванная*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 18.09.2014. Подписано в печать 21.10.2014. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,20. Тираж 70 экз. Зак. 4308.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru