Межгосударственный стандарт ГОСТ 26930-86 "Сырье и продукты пищевые. Метод определения мышьяка" (утв. постановлением Госстандарта СССР от 25 июня 1986 г. N 1772)

Raw material and food-stuffs. Method for determination of arsenic

Дата введения 1 июля 1987 г.

Взамен ГОСТ 5512-50,
разд. 5 (кроме пп. 21-23),
6 в части методов
определения мышьяка

Настоящий стандарт распространяется на пищевые сырье и продукты и устанавливает колориметрический метод определения мышьяка.

Метод основан на измерении интенсивности окраски раствора комплексного соединения мышьяка с диэтилдитиокарбаматом серебра в хлороформе.

1. Методы отбора и подготовка проб

1.1. Методы отбора проб и подготовка их к испытанию должны быть указаны в нормативно-технической документации на конкретную продукцию.

2. Аппаратура, материалы и реактивы

Прибор для отгонки и поглощения мышьяка (см. чертеж).

Колориметр фотоэлектрический с устройством для отсчитывания значений оптической плотности по нормативно-технической документации или спектрофотометр для измерения в видимой области спектра.

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

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 1 кг 3-го класса точности по ГОСТ 24104.

Воронка Бюхнера 1 или 2 по ГОСТ 9147.

Воронка стеклянная типа В по ГОСТ 25336.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Колба коническая КНКШ-250 по ГОСТ 25336.

Конус взаимозаменяемый КШ-29/32.

Поглотительный прибор с пористой стеклянной пластинкой N 2.

Трубки стеклянные цилиндрические и дрот глухой.

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Колбы мерные 2-100-2; 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 и 25 .

Цилиндры 3-100, 3-1000 по ГОСТ 1770.

Пробирки мерные П-2-10 по ГОСТ 1770.

Стаканы В-1-500 и В-1-2000 ТХС по ГОСТ 25336.

Центрифуга лабораторная любого типа, обеспечивающая частоту вращения 5000 .

Магний сернокислый по ГОСТ 4523, х.ч., раствор молярной концентрации с ( ) = 1 .

Фильтры беззольные, "синяя лента", диаметр 7 см.

Вата по ГОСТ 5556.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962**.

Фенолфталеин по ТУ 6-09-53-60, ч.д.а., раствор концентрации в этиловом спирте 1 .

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 , раствор концентрации с (HCl) = 0,3 .

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч., раствор концентрации с (1/2) = ( ) 1 .

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч., разбавленная 1:1.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, х.ч., раствор концентрации 150 .

Олово двухлористое по ТУ 6-09-53-84, ч.д.а., раствор концентрации 200 в соляной кислоте плотностью 1,19 .

Цинк гранулированный, х.ч.

Кальций хлористый двуводный по ТУ 6-09-50-77, х.ч., гранулированный, прокаленный.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х.ч., прокаленный.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч., раствор концентрации с (NaOH) = 2 .

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, ч.д.а., гранулированный.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

Натрий мышьяковистый двузамещенный, 7-водный или стандарт-титр.

Медь сернокислая пятиводная по ГОСТ 4165, х.ч., дважды перекристаллизованная и высушенная в эксикаторе до постоянной массы, раствор концентрации 10 .

Моноэтаноламин, ч., или гексаметилентетрамин (уротропин), ч.

Хлороформ, х.ч., высушенный над безводным сернокислым натрием.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, ч.д.а., кристаллический.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, х.ч.

Свинец (II) уксуснокислый по ГОСТ 1027, х.ч., раствор концентрации 150 .

Допускается применять импортное оборудование, посуду и реактивы с техническими характеристиками не ниже отечественных аналогов.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

3. Подготовка к испытанию

3.1. Минерализация

3.1.1. Минерализацию проводят по ГОСТ 26929. При анализе поваренной соли минерализацию не проводят.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

3.1.2. Контрольную пробу готовят, используя применяемые для минерализации реактивы, прибавляя их в тех же количествах, объемах и последовательности, что и при минерализации пробы, но без добавления испытуемой пробы.

3.2. Приготовление испытуемых и контрольного растворов

3.2.1. Золу, полученную сухой минерализацией, осторожно растворяют в 30-50 раствора соляной кислоты концентрации с (HCl) = 0,3 и, избегая разбрызгивания, добавляют соляную кислоту плотностью 1,19 из расчета 4 кислоты на 1 г окиси магния, добавленной в пробу перед озолением. Если зола плохо растворяется, ее подогревают с соляной кислотой на водяной бане. Полученный раствор золы используют для последующего испытания.

Раствор, полученный в результате мокрой минерализации или кислотной экстракции, используют для проведения испытания без дополнительной обработки.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

3.2.2. Контрольный раствор готовят из контрольной пробы, используя все реактивы и растворы, аналогично приготовлению испытуемых растворов.

3.2.3. При анализе поваренной соли исходный раствор готовят растворением соли в дистиллированной воде.

(Введен дополнительно, Изм. N 1).

3.3. Подготовка прибора для отгонки и поглощения мышьяка

3.3.1. Прибор собирают в соответствии с чертежом. Прибор включает реакционную колбу вместимостью 250 , соединительную трубку (внешний диаметр 4 мм) с расширением, шлифом и капилляром, цилиндр (внутренний диаметр 11 мм) с поглощающим раствором или поглотительный прибор с пористой стеклянной пластинкой для поглощения раствора. Перед употреблением прибор промывают разбавленной азотной кислотой (1:1), а затем водой.

3.4. Приготовление ваты, пропитанной уксуснокислым свинцом

3.4.1. Вату пропитывают раствором уксуснокислого свинца и высушивают при комнатной температуре. Вату хранят в эксикаторе не более 6 мес.

Прибор для отгонки и поглощения мышьяка

3.5. Приготовление диэтилдитиокарбамата серебра

3.5.1. Диэтилдитиокарбамат серебра готовят следующим образом. Раствор, содержащий 1,7 г нитрата серебра в 100 воды, медленно при перемешивании приливают к раствору, содержащему 2,3 г диэтилдитиокарбамата натрия в 100 □ воды. Температура растворов должна быть не более 10°С. Образовавшийся лимонно-желтый осадок диэтилдитиокарбамата серебра отфильтровывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают водой до исчезновения реакции на серебро с несколькими каплями соляной кислоты концентрации с (HCl) = 0,3 . Осадок разрыхляют стеклянной палочкой и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием в темноте до постоянной массы при комнатной температуре. Сухое вещество хранится в темноте не более 6 мес.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

3.6. Приготовление поглощающего раствора

3.6.1. Растворяют 0,2 г диэтилдитиокарбамата серебра в 100 хлороформа, в который предварительно добавлен 1,0 □ моноэтаноламина или 1,0 г уротропина.

Раствор с уротропином используют только для продуктов с массовой долей мышьяка более 0,1 мг/кг.

Для работы используют свежеприготовленный поглощающий раствор.

3.7. Приготовление основного раствора мышьяка

3.7.1. Основной раствор мышьяка готовят одним из способов:

вскрывают стандарт-титр или берут навеску 0,132 г мышьяковистого ангидрида ( ), растворяют в 15 раствора гидроокиси натрия концентрации с (NaOH) = 2 , затем нейтрализуют раствором серной кислоты концентрации с (1/2) =1 в присутствии фенолфталеина и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 , доводят до метки водой. Полученный раствор содержит 100 мкг мышьяка в 1 ;

вскрывают стандарт-титр или берут навеску 0,4160 г двузамещенного мышьяковистого натрия ( ), вносят в мерную колбу вместимостью 1000 и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор содержит 100 мкг мышьяка в 1 .

Основной раствор хранят не более 1 года.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

3.8. Приготовление рабочего раствора мышьяка

3.8.1. Непосредственно перед определением мышьяка 10 основного раствора мышьяка помещают в мерную колбу вместимостью 100 и доводят водой до метки. Полученный раствор содержит 10 мкг мышьяка в 1 .

3.9. Приготовление растворов сравнения и построение градуировочного графика

3.9.1. В шесть цилиндров или поглотительных приборов с пористой стеклянной пластинкой наливают по 10 поглощающего раствора. В трубки с расширением (см. чертеж) помещают слой ваты, пропитанной уксуснокислым свинцом, затем 5-6 гранул гидроокиси калия и закрывают отверстие слоем ваты, пропитанной уксуснокислым свинцом.

3.9.2. В шесть реакционных колб вместимостью 250 каждая вносят соответственно 0,0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 рабочего раствора мышьяка, т.е. соответственно 0; 2,5; 5; 10; 15; 20 мкг мышьяка.

3.9.2а. При анализе поваренной соли в шесть химических стаканов вместимостью 2000 каждый помещают по 100,00 г хлористого натрия, растворяют и доводят объем раствора до 1 . В каждый стакан вносят соответственно 0,0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 рабочего раствора мышьяка, добавляют по 3 раствора сернокислого магния, по 8-10 раствора гидроокиси натрия, тщательно перемешивают и выдерживают 10 мин. После осаждения сифонируют прозрачный слой жидкости, осадок отделяют центрифугированием и растворяют в 3 соляной кислоты плотностью 1,19 . Полученный раствор количественно переносят в реакционную колбу прибора для определения мышьяка, приливают 22 раствора соляной кислоты плотностью 1,19 .

(Введен дополнительно, Изм. N 1).

3.9.3. В каждую реакционную колбу приливают 25 соляной кислоты

плотностью 1,19 , 2,5 раствора йодистого калия, 1,5 раствора двухлористого олова и доводят водой до 100 , приливают 1 раствора сернокислой меди, тщательно перемешивают и выдерживают 10-15 мин. При анализе поваренной соли в реакционные колбы раствор сернокислой меди не добавляют. Затем в каждую реакционную колбу вносят 5 г гранулированного цинка, после чего быстро надевают на колбу соединительную трубку с капилляром, конец которого погружен в цилиндр с поглощающим раствором или поглотительный прибор с пористой стеклянной пластинкой, в который налит поглощающий раствор. Отгоняют образовавшийся мышьяковистый водород в течение 60 мин. В случае помутнения поглощающего раствора его фильтруют через ватный тампон, помещенный в носик воронки.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

3.9.4. Оптическую плотность растворов сравнения измеряют по отношению к поглощающему раствору на фотоэлектроколориметре с нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 20 мм или спектрофотометре при длине волны 520 нм в кювете с расстоянием между рабочими гранями 5 или 10 мм.

3.9.5. Градуировочный график строят, откладывая по оси абсцисс массы мышьяка в мкг, введенные в растворы сравнения, по оси ординат - соответствующие значения оптической плотности.

4. Проведение испытания

4.1. В реакционную колбу прибора вносят испытуемый раствор, подготовленный по п. 3.2.1. Далее испытания проводят согласно пп. 3.9.3, 3.9.4.

При анализе поваренной соли 100,00 г испытуемой соли растворяют в стакане вместимостью 1000 и объем доводят до 400 . Далее испытания проводят, как указано в п. 3.9.2а.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

4.2. В реакционную колбу прибора вносят контрольный раствор, подготовленный по п. 3.2.2. Далее испытания проводят согласно пп. 3.9.3, 3.9.4.

4.3. По полученному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика находят массу мышьяка.

5. Обработка результатов

5.1. Массовую долю мышьяка (X) в вычисляют по формуле

.

Массовую концентрацию ( ) в вычисляют по формуле

,

где - масса мышьяка в испытуемом растворе, найденная по градуировочному

графику, мкг;

- масса мышьяка в контрольном растворе, найденная по градуировочному графику, мкг;

m - масса навески продукта, взятая для минерализации, г;

V - объем продукта, взятый для минерализации, .

5.2. Вычисления проводят до третьего десятичного знака.

5.3. За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение ( ) результатов двух параллельных определений, исправленное на величину систематической составляющей погрешности измерений, которая составляет . Допустимое расхождение результатов двух параллельных определений при P = 0,95 не должно превышать 25% по отношению к среднеарифметическому значению. Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

5.4. Минимальная масса мышьяка, определяемая данным методом в колориметрируемом объеме, составляет 2,5 мкг при использовании поглощающего раствора с моноэтаноламином и 5 мкг - с утропином.

При анализе поваренной соли минимальная масса мышьяка, определенная данным методом в колориметрируемом объеме, составляет 3 мкг [0,03] при использовании поглощающего раствора с уротропином и 2,5 мкг [0,025] - с моноэтаноламином.

5.5. Значение среднеквадратичного отклонения случайной составляющей погрешности измерений массовой доли мышьяка одной и той же пробы в разных лабораториях при допускаемых методикой изменениях влияющих факторов составляет .

5.6. Допускаемое расхождение между результатами испытаний, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать 60% по отношению к среднеарифметическому значению при P = 0,95.

5.4-5.6. (Измененная редакция, Изм. N 1).

---

* С 1 июля 2002 г. действует ГОСТ 24104-2001 (На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228-2008).

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51652-2000.