ГОСТ 26927—86

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Методы определения ртути

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

УДК 664:546.49.06:006.354 Группа Н09

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Методы определения ртути

ГОСТ 26927—86

Raw material and food-stuffs.
Methods for determination of mercury

МКС 67.050
ОКСТУ 9109

Дата введения 01.12.86

для продуктов детского питания и сырья для их производства 01.12.86

для консервов и сырья для их производства 01.07.88

для других пищевых продуктов и сырья 01.07.89

Настоящий стандарт распространяется на сырье и пищевые продукты и устанавливает колориметрический и атомно-абсорбционный методы определения ртути.

1. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ

Отбор и подготовку проб к испытанию проводят в соответствии с нормативно-технической документацией на продукт или пищевое сырье.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Метод основан на деструкции анализируемой пробы смесью азотной и серной кислот, осаждении ртути йодидом меди и последующем колориметрическом определении в виде тетрайодомеркуроата меди — путем сравнения со стандартной шкалой.

2.2. Аппаратура, материалы, реактивы

Аппарат для встряхивания колб.

Баня водяная.

Бюретка вместимостью 59 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104* с допускаемой погрешностью взвешивания ± 0,001 г.

Весы лабораторные общего назначения 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 1 кг по ГОСТ 24104, с допускаемой погрешностью взвешивания ± 0,1 г.

Воронки В-25—38 ХС, В-100—150 ХС; В-35—50 ХС; В-250—345 ХС по ГОСТ 25336.

Воронка делительная ВД-3—10 ХС по ГОСТ 25336.

Колбы КГУ-2—1—500—29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Колбы Кн-1—750—34/35 ТС; Кн-1—500—34/35 ТС; Кн-1—100—29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Колбы мерные 1—100—2 или 2—100—2; 1—500—2 или 2—500—2; 1—1000—2 или 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$.

Пробирки мерные П—2—10; П—2—25; П—2—20; П—2—15 по ГОСТ 1770. Мерные пробирки для колориметрирования должны быть из бесцветного стекла.

Сосуд стеклянный цилиндрический вместимостью 5 $дм^3$ (для приготовления взвеси йодида меди).

Стаканы В-1—50 ТС по ГОСТ 25336.

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

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

© Издательство стандартов, 1986
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2010

Холодильник ХШ-1—300, 400, 500—29/32 ХС по ГОСТ 25336.

Штатив химический.

Цилиндры мерные 1—25 или 2—25; 1—50 или 2—50; 1—100 или 2—100; 1—250 или 2—250; 1—500 или 2—500; 1—1000 или 2—1000 по ГОСТ 1770.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919 или газовая горелка.

Бумага индикаторная универсальная pH 1—10.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Фильтры обеззоленные диаметром 5 и 9 см («синяя лента»).

Ацетон по ГОСТ 2603, х.ч.

Барий хлористый по ГОСТ 4108, х.ч., раствор концентрации 200 г/дм^3.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Йод кристаллический по ГОСТ 4159, ч.д.а., растворы концентрации 2,5 и 3,5 г/дм^3 в растворе йодистого калия концентрации 30 г/дм^3.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, х.ч., раствор концентрации 30 г/дм^3.

Калий надсернокислый по ГОСТ 4146, ч.д.а., раствор концентрации 10 г/дм^3.

Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос.ч. Допускается применять марки х.ч., если массовая доля ртути в ней не более 0,004 млн$^{-1}$.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ос.ч. Допускается применять марки х. ч., если массовая доля ртути в ней не превышает 0,004 млн$^{-1}$.

Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, х. ч., растворы концентрации 100 и 200 г/дм^3.

Мочевина по ГОСТ 6691, х.ч., раствор концентрации 200 г/дм^3.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х.ч., растворы концентрации 10 г/дм^3 и насыщенный.

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195, ч.д.а., раствор концентрации 1,25 моль/дм^3 (2,5 н.).

Спирт этиловый по ГОСТ 18300.

Ртуть двухлористая или стандарт-титр.

Ртуть двуйодистая или стандарт-титр.

Допускается применять импортное оборудование, лабораторное химическое стекло и реактивы по качеству не ниже отечественных аналогов.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Подготовка к испытаниям

2.3.1. *Приготовление йодида меди (взвеси)*

Для получения 1 дм^3 взвеси 212 г йодистого калия растворяют в 2 дм^3 воды, смешивают с 800 см^3 раствора сульфата меди концентрации 200 г/дм^3 в стеклянной банке вместимостью не менее 5 дм^3 и оставляют до полного осаждения осадка (от 30 до 50 мин). С образовавшегося осадка декантируют жидкость. Осадок многократно промывают водой (по 2—3 дм^3) до светло-желтого цвета надосадочной жидкости. Для удаления розового оттенка осадок отбеливают. Для этого в сосуд со взвесью добавляют сначала от 10 до 20 см^3 раствора сернистокислого натрия концентрации 1,25 моль/дм^3, а затем — насыщенный раствор сернокислого натрия от 10 до 20 см^3 для коагуляции осадка. Если взвесь отбелена недостаточно и плохо осаждается, добавление растворов следует повторить. Надосадочную жидкость сливают декантацией, а осадок переносят на двойной фильтр, сделанный из лабораторной фильтровальной бумаги и плотно уложенный в воронку диаметром 250 мм, и промывают на фильтре водой до почти отрицательной реакции на сульфат-ион (проба фильтрата с раствором хлористого бария не должна давать осадка). Фильтр прокалывают стеклянной палочкой, осадок смывают водой в мерную колбу и доводят объем до 1 дм^3.

Взвесь считается правильно приготовленной, если она белого цвета и оседает в течение 15—20 мин. Хранят взвесь в темной склянке не более 1 мес.

2.3.2. *Приготовление основного раствора ртути*

0,135 г двухлористой ртути (или 0,226 г двуйодистой ртути) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки при постоянном перемешивании раствором йода концентрации 2,5 г/дм^3.

Аналогично готовят основной раствор ртути из стандарт-титра. Вскрывают стандарт-титр, содержащий 0,135 г двухлористой (или 0,226 г двуйодистой) ртути, и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки раствором йода концентрации 2,5 г/дм^3. Полученный раствор содержит 100 мкг ртути в 1 см^3. Хранится в склянке с притертой пробкой в защищенном от света месте в течение 3 мес.

2.3.3. *Приготовление стандартного раствора ртути*

Непосредственно перед определением ртути 1 см³ основного раствора ртути помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки при постоянном перемешивании раствором йода концентрации 2,5 г/дм³. Полученный раствор содержит 1 мкг ртути в 1 см³.

2.3.4. *Приготовление составного раствора сернокислой меди и сернистокислого натрия*

Раствор готовят смешением раствора сернокислой меди концентрации 100 г/дм³ и раствора сернистокислого натрия концентрации 1,25 моль/дм³ (1:5). Смесь перемешивают в конической колбе вместимостью 100 см³ до получения прозрачного раствора и используют немедленно. При появлении мути раствором пользоваться нельзя.

2.3.2 — 2.3.4. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.3.5. *Подготовка пробы к деструкции*

200 — 250 г исследуемого продукта тщательно измельчают (зерновые размалывают) и перемешивают. Пиво перед деструкцией освобождают от двуокиси углерода, для чего 250—300 см³ пива наливают в коническую колбу вместимостью 1000 см³, доводят до температуры (20±1) °С на водяной бане, закрывают пробкой с одним отверстием, через которое пропущена трубка для выхода газа, закрепляют в аппарате для встряхивания и встряхивают в течение 20—30 мин.

Величина навески пробы для испытания зависит от вида продукта (см. табл. 1).

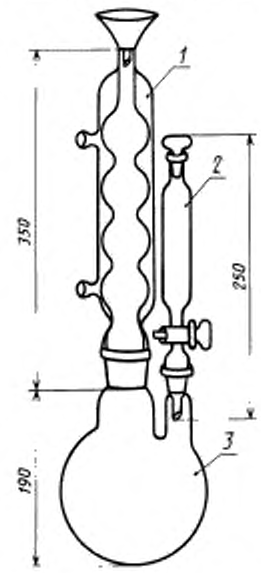
Параллельно ставят контроль на реактивы, учитывая его при расчете конечного результата.

2.3.6. *Деструкция "закрытым" способом* (для анализа творога и творожных изделий, сливочного масла, сычужных и плавленых сыров, маргарина, растительных масел, жировых продуктов)

Деструкцию "закрытым" способом проводят в специальном аппарате, который состоит из двугорлой круглодонной колбы, холодильника и капельной воронки, соединенных посредством шлифов (см. чертеж).

В реакционную колбу аппарата для деструкции помещают исследуемую пробу, добавляют реактивы, количество которых указано в табл. 1, и соединяют с обратным холодильником. Колбу выдерживают 15—20 мин при комнатной температуре, а затем помещают на водяную баню температурой около 70 °С, постепенно доводя ее до кипения. Время нахождения колбы на бане зависит от вида продукта. В случае бурного течения реакции (заполнение реакционной колбы и холодильника бурыми парами окислов азота) через боковую капельную воронку или холодильник в колбу добавляют порциями по 5—10 см³ кипящей воды так, чтобы общее количество приливаемой воды не превышало 30—50 см³. Деструкцию проводят до полного просветления придонного слоя. По окончании деструкции аппарат снимают с бани и охлаждают в течение 15 мин, а затем промывают 50 см³ горячей воды через холодильник. Колбу отсоединяют от холодильника. Содержимое фильтруют в коническую колбу объемом 500 см³ с 20 см³ раствора мочевины через увлажненный водой двойной бумажный фильтр, уложенный в воронку диаметром 100—150 мм. Реакционную колбу и фильтр несколько раз промывают кипящей водой. Общий объем фильтрата и промывных вод должен составлять около 30 см³.

Аппарат для деструкции



1 — холодильник ХШ-1—300, 400, 500—29/32 ХС; *2* — капельная воронка ВД-3-10 ХС; *3* — реакционная колба КГУ-2-1-500-29/32 ТС

2.3.7. *Деструкция "открытым" способом* (для всех видов продуктов)

Деструкцию "открытым" способом проводят в термостойкой конической колбе вместимостью 750 см³. Пробу равномерно распределяют по дну колбы, добавляют реактивы, количество которых указано в табл.1.

В колбу с пробой вносят последовательно этиловый спирт, воду и азотную кислоту. Колбу закрывают воронкой диаметром 25 мм, содержимое перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в зависимости от вида продукта от 20 до 30 мин или оставляют на ночь (зерно, кондитерские изделия). Серную кислоту наливают в стакан вместимостью 50 см³ и осторожно по каплям добавляют в колбу с пробой через воронку. Скорость внесения серной кислоты должна постоянно поддерживать реакцию разложения азотной кислоты, но чтобы не происходило выделение окислов азота из колбы, так как при бурном течении реакции возможны потери ртути. По окончании внесения серной кислоты колбу оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре до прекращения вы-

Таблица 1

Операция и вид продукта	Величина навески, г	Предварительная обработка навески или объема продукта перед деструкцией	Добавление этилового спирта, $см^3$	Добавление воды, $см^3$	Добавление концентрированной азотной кислоты, $см^3$	Выдерживание при комнатной температуре, мин	Добавление концентрированной серной кислоты, $см^3$	Выдерживание при комнатной температуре, мин	Температура и время нагрева на водяной бане, °С	Примечание
ДЕСТРУКЦИЯ «ЗАКРЫТЫМ» СПОСОБОМ										
Контроль на реактивы	—	—	—	15,0	15,0	—	15,0	15	70 °С — 15 мин 100 °С — 90 мин	Количество реактивов в контроле должно быть таким, как и в исследуемом продукте
Творог и творожные изделия, сычужные и плавленые сыры, сливочное масло	40,0	10,0 $см^3$ надсернокислого калия, перемешивают	—	—	15, 0 порциями по 2—3 $см^3$	—	15,0 через капельную воронку	20	70 °С — 15 мин 100 °С — 90 мин до полного просветления придонного слоя	После добавления порции кислоты пробу перемешивают
Растительные масла, мартарин, жировые продукты	40,0	То же	—	—	40,0 разбавленной (1:2) азотной кислоты, выдерживают при комнатной температуре 30 мин, помещают на водяную баню 70 °С — выдерживают до прекращения вспенивания, баня 100 °С — 60 мин, охлаждают до комнатной температуры		20,0 по каплям	—	100 °С — 60 мин до полного просветления придонного слоя	То же
ДЕСТРУКЦИЯ «ОТКРЫТЫМ» СПОСОБОМ										
Контроль на реактивы	—	—	1,0	15,0	15,0 порциями по 2—3 $см^3$	20	20,0 по каплям	До полного прекращения выделения окислов азота	100 °С — 45 мин	Количество реактивов должно быть таким, как в исследуемом продукте
Мясо и мясо птицы, печень, почки и другие внутренние органы, мясные продукты и продукты мяса птицы, яйцепродукты	40,0	—	1,0	15,0	То же	20	То же	То же	100 °С — 45 мин	При наличии более 30 % жира перед деструкцией в колбу вносят 10 $см^3$ надсернокислого калия, объем серной кислоты в этом случае увеличивается до 25—30 $см^3$
Молоко и молочные продукты: жидкие (молоко и кисломолочные напитки)	40,0	—	1,0	—	5,0 порциями по 0,5 $см^3$	30	7,0 по каплям	»	70 °С — 15 мин 100 °С — 45 мин	—

Операция и вид продукта	Величина навески, г	Предварительная обработка навески или объема продукта перед деструкцией	Добавление этилового спирта, см³	Добавление воды, см³	Добавление концентрированной азотной кислоты, см³	Выдерживание при комнатной температуре, мин	Добавление концентрированной серной кислоты, см³	Выдерживание при комнатной температуре, мин	Температура и время нагрева на водяной бане, °С	Примечание
Молоко и молочные продукты:										
сухие	5,0	35,0 см³ воды, перемешивают, не оставляя сухого продукта на стенках колбы	1,0	—	5,0 порциями по 0,5 см³	30	7,0 по каплям	До полного прекращения выделения окислов азота	70 °С — 15 мин 100 °С — 45 мин	—
молочные консервы	10,0	То же	1,0	—	То же	30	7,0	То же	70 °С — 15 мин 100 °С — 45 мин	—
Сливки, сметана, творог и творожные изделия, сычужные и плавленые сыры, сливочное масло	40,0	10,0 см³ раствора надсернокислого калия, перемешивают; масло подогревают до (40 ± 2) °С	1,0	—	15,0 порциями по 2—3 см³	20	15,0	»	70 °С — 15 мин 100 °С — 60 мин	При сильном пенообразовании колбу снимают с бани на 3—5 мин
Плоды, овощи и продукты их переработки:										
консервы плодоовощные	40,0	—	1,0	—	То же	20	20,0	»	100 °С — 45 мин	—
концентрированные	10,0	30 см³ воды, перемешивают	1,0	—	»	20	20,0	»	100 °С — 45 мин	—
Зерно и продукты его переработки, хлеб и хлебобулочные изделия, мучные кондитерские изделия	20,0	80,0 см³ воды, перемешивают до однородной массы, не оставляя сухих частиц на стенках колбы	1,0	—	30,0 порциями по 2—3 см³	15—20 ч (на ночь)	—	»	100 °С — 45 мин	При помещении колбы на баню реакция возобновляется очень бурно; необходимо тщательно следить за ее ходом
Кондитерские изделия (шоколад, шоколадные изделия, какао-порошок, конфеты)	25,0	—	1,0	—	60,0 разбавленная (1:3)	То же	Смесь: 10,0+10,0 концентрированных азотной и серной кислот; порциями по 0,5 см³	»	70 °С — до полного просветления придонного слоя, но не менее 45 мин	При получении темно-окрашенного деструктата в него добавляют 1—2 см³ концентрированной азотной кислоты и выдерживают на кипящей бане до получения светло-желтого деструктата
Пиво	50,0	—	—	—	5,0 порциями по 0,5 см³	30	7,0 по каплям	»	70 °С — 15 мин 100 °С — 45 мин	—

деления бурых паров окислов азота, но не более чем на 30 мин. Затем колбу помещают на водяную баню. В первые 15 мин нахождения колбы на водяной бане возможно бурное разложение азотной кислоты с большим выделением окислов азота. В это время необходимо особенно внимательно следить за ходом реакции. При бурном течении реакции (выделение окислов азота или сильное пенообразование) в колбу добавляют порциями по 5—10 см³ кипящей воды так, чтобы общее количество прибавляемой воды составило 30—50 см³, или снимают на 3—5 мин с бани.

Деструкцию проводят до полного просветления придонного слоя жидкости в колбе, но не менее 45 мин. Колбу снимают с бани и горячий деструктат фильтруют в колбу вместимостью 500 см³, в которую предварительно наливают 20 см³ раствора мочевины, через увлажненный водой двойной бумажный фильтр, уложенный в воронку 100—150 мм. Колбу из-под деструктата и фильтр несколько раз промывают кипящей водой. При деструкции кондитерских изделий фильтр промывают холодной водой. Общий объем деструктата и промывных вод доводят приблизительно до 300 см³.

2.4. Проведение испытаний

В колбу с охлажденным деструктатом, приготовленным по пп. 2.3.6 или 2.3.7, добавляют 15 см³ взвеси йодида меди. Содержимое колбы перемешивают три раза с интервалом 5 мин и оставляют до полного осаждения осадка. Если образующийся осадок окрашен в ярко-розовый или кирпично-красный цвет, что свидетельствует о содержании ртути в образце более 25 мкг, добавляют еще 15 см³ йодида меди или анализ повторяют, уменьшив навеску образца, соответственно уменьшают и количество реактивов для деструкции.

Через 1 ч максимально возможную часть надосадочной жидкости сливают, стараясь не взмутить осадок, и отбрасывают. К осадку добавляют 15 см³ раствора сернокислого натрия концентрации 10 г/дм³, взбалтывают и переносят на увлажненный водой однослойный бумажный фильтр («синяя лента»), плотно уложенный в воронку диаметром не более 35 мм. Края фильтра должны выступать из воронки не более чем на 5 мм. Колбу из-под осадка несколько раз ополаскивают раствором сернокислого натрия концентрации 10 г/дм³ и сливают на тот же фильтр с тем, чтобы весь осадок был перенесен на фильтр.

Когда вся жидкость профильтруется, осадок на фильтре промывают 50 см³ смеси ацетона с раствором сернокислого натрия концентрации 10 г/дм³ в соотношении 1:1. По прохождении смеси через фильтр осадок и фильтр вновь промывают раствором сернокислого натрия концентрации 10 г/дм³. Отмывание осадка проводят до исчезновения желтой окраски промывных вод и до pH не менее 5 (по универсальной индикаторной бумаге). Промывные воды отбрасывают. Полоской фильтровальной бумаги удаляют остаток жидкости из узкой части воронки и осадок подсушивают на фильтре в течение 15 мин. Затем его обрабатывают на фильтре раствором йода концентрации 3,5 г/дм³ в зависимости от цвета осадка (см. табл. 2). Для этого необходимое количество раствора йода, указанное в табл. 2, отмеряют в цилиндр или пробирку и проводят обработку фильтра небольшими порциями, нанося жидкость по краю фильтра. Полученный фильтрат доводят до выбранного объема. Фильтрат можно хранить в пробирках с притертыми пробками в темном месте в течение суток. Ориентировочная схема проведения анализа представлена в табл. 2.

Таблица 2

Цвет осадка	Примерное содержание ртути в образце, мкг	Объем раствора йода концентрации 3,5 г/дм³ для растворения ртути, см³	Аликвотный объем, взятый для колориметрирования, см³
Белый	0,0—0,5	6,0	6,0
Белый	0,5—5,0	10,0	3,0 и 6,0
Белый с розовым оттенком	5,0—15,0	15,0	0,5; 1,0 или 2,0
Бледно-розовый	15,0—25,0	25,0	0,5; 1,0 или 2,0
Ярко-розовый	Более 25,0	25,0	0,5 и 1,0

2.4.1. *Приготовление градуировочной шкалы*

В мерные пробирки для колориметрирования вносят точные объемы стандартного раствора ртути и раствора йода, указанные в табл. 3. Затем добавляют из бюретки по 3 см³ составного раствора, закрывают пробками, тщательно перемешивают. Выдерживают в защищенном от света месте (не менее 15 мин) до полного осаждения осадка тетрайодомеркуроата меди.

2.4.2. *Визуальное колориметрическое определение ртути*

Раствор по п. 2.4 или его аликвотный объем, подобранный в соответствии с табл. 2, помещают в пробирки, доводят объем до 6 см³ раствором йода концентрации 2,5 г/дм³ в соответствии с табл. 3. За-

тем прибавляют из бюретки по 3 см³ составного раствора, закрывают пробками, перемешивают и выдерживают в темном месте (не менее 15 мин) до полного осаждения тетрайодомеркуроата меди.

Таблица 3

Количество стандартного раствора ртути, см³	Объем раствора йода концентрации 2,5 г/дм³, см³	Содержание ртути, мкг
0,00	6,00	0,00
0,15	5,85	0,15
0,25	5,75	0,25
0,50	5,50	0,50
0,75	5,25	0,75
1,00	5,00	1,00
1,25	4,75	1,25
1,50	4,50	1,50
1,75	4,25	1,75
2,00	4,00	2,00

Колориметрическое определение ртути проводят путем визуального сравнения цвета осадка в пробирках с пробой с цветом осадка в пробирках градуировочной шкалы. Для этого пробирки располагают под углом 25—30° таким образом, чтобы осадок оставался на дне пробирки, а надосадочная жидкость переместилась к пробке.

2.4, 2.4.1, 2.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.5 Обработка результатов

2.5.1. Массовую долю ртути (X) в млн$^{-1}$ вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot V}{V_1 \cdot m},$$

где m_2 — масса ртути в аликвотном объеме, взятом для колориметрирования, определенная по градуировочной шкале, мкг;

m_1 — масса ртути в контрольном опыте, определенная по градуировочной шкале, мкг;

V — объем раствора йода концентрации 3,5 г/дм³, использованный для растворения ртути, см³;

V_1 — аликвотный объем, см³;

m — масса образца, взятая для деструкции, г.

Вычисление проводят до третьего десятичного знака, при анализе молочных продуктов — до четвертого десятичного знака.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.5.2. За окончательный результат испытаний принимают среднеарифметическое значение ($\overline{X}$) результатов двух параллельных определений, исправленное на величину систематической составляющей погрешности измерений, которая составляет +0,20 $\overline{X}$. Допускаемое расхождение между результатами двух параллельных определений при $P = 0,95$ не должно превышать 30% по отношению к среднеарифметическому значению. Окончательный результат округляется до второго десятичного знака.

2.5.3. Минимальная масса ртути составляет 0,15 мкг в колориметрируемом объеме пробы.

2.5.4. Значение среднеквадратичного отклонения случайной составляющей погрешности измерений массовой доли ртути одной и той же пробы в разных лабораториях при допускаемых методикой изменениях влияющих факторов составляет 0,22 $\overline{X}$.

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

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В РЫБЕ, МОРСКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ, МОРСКИХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

3.1. Метод основан на окислении ртути, содержащейся в образце, в двухвалентный ион в кислой среде, восстановлении ее в металлическую форму и определении атомно-абсорбционным спектрофотометром.

3.2. Аппаратура, материалы, реактивы

Анализатор ртути «MAS-50» или другой аналогичный прибор.

Баня водяная.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104 с допускаемой погрешностью взвешивания ± 0,001 г.

Воронка В-75—11 ОХУ по ГОСТ 25336.

Колбы мерные 2—100—2; 2—200—2; 2—500—2; 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Колбы КГУ-2—1—250—29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Склянка для определения ртути с аэратором (барботером).

Фильтры обеззоленные.

Холодильник ХШ-1—300, 400, 500—29/32 ХС по ГОСТ 25336.

Цилиндр 1—200 по ГОСТ 1770.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, х. ч., раствор концентрации 15 г/дм^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, х. ч., раствор концентрации 50 г/дм^3.

Калий надсернокислый по ГОСТ 4146, ч. д. а., раствор концентрации 100 г/дм^3.

Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос. ч., раствор концентрации c (HNO_3) = 5,6 моль/дм^3 (5,6 н.). Допускается применять марки х. ч., если массовая доля ртути в ней не более 0,0001 г/дм^3.

Кислота серная по ГОСТ 14262, ос. ч., раствор концентрации c ($^1/_2$ H_2SO_4) = 9 моль/дм^3 (18 н.). Допускается применять марки х. ч., если массовая доля ртути в ней не более 0,0001 г/дм^3.

Кислота соляная по ГОСТ 14261, ос. ч., раствор концентрации c (HCl) = 0,5 моль/дм^3. Допускается применять марки х. ч., если массовая доля ртути в ней не более 0,0001 г/дм^3.

Масло силиконовое.

Олово двухлористое по ТУ 6—09—53—84, ч. д. а., раствор концентрации 100 г/дм^3.

Ртуть двухлористая или стандарт-титр.

Допускается применять импортные оборудование, лабораторное химическое стекло и реактивы по качеству не ниже отечественных аналогов.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Подготовка к испытаниям

3.3.1. *Подготовка лабораторной посуды*

Вся стеклянная посуда должна быть вымыта сначала горячей азотной кислотой (1:1), а затем выполоскана водой.

3.3.2. *Приготовление основного раствора ртути*

0,1354 г двухлористой ртути переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объем до метки при постоянном перемешивании раствором соляной кислоты концентрации c (HCl) = 0,5 моль/дм^3.

Аналогично готовят основной раствор ртути из стандарт-титра: вскрывают стандарт-титр, содержащий 0,135 г двухлористой ртути, и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 при постоянном перемешивании раствором соляной кислоты концентрации c (HCl) = 0,5 моль/дм^3, доводят объем до метки той же кислотой. Полученный раствор содержит 100 мкг ртути в 1 см^3. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в защищенном от света месте в течение 3 мес.

3.3.3. *Приготовление стандартного раствора ртути*

Непосредственно перед определением ртути 1 см^3 основного раствора ртути помещают в мерные колбы вместимостью 100, 200 см^3 и доводят объем в обеих колбах до метки соляной кислотой концентрации c (HCl) = 0,5 моль/дм^3. Полученные растворы содержат соответственно 1 и 0,5 мкг ртути в 1 см^3.

3.3.2, 3.3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.3.4. *Приготовление раствора надсернокислого калия*

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 г надсернокислого калия, приливают 50 см^3 воды, добавляют 24 см^3 концентрированной серной кислоты и доводят объем до метки водой.

3.3.5. *Подготовка пробы к деструкции*

Навеску исследуемого образца массой 0,2—3,0 г (в зависимости от содержания воды), отвешенную с погрешностью не более 0,001 г, помещают в колбу для деструкции вместимостью 250 см^3. Для спокойного течения деструкции в жирные пробы рекомендуется добавить 5—10 см^3 раствора надсернокислого калия.

Одновременно проводят контроль на реактивы по пп. 3.3.6 и 3.4.

3.3.6. *Деструкция*

Деструкцию "закрытым" способом проводят в специальном аппарате, который состоит из двугорлой колбы, соединенной через шлиф с холодильником, помещенной на водяной бане. Он отличается от аппарата, представленного на чертеже, отсутствием делительной воронки. В колбу для

деструкции добавляют 15—20 см³ смеси концентрированных азотной и серной кислот (1:1) (при исследовании водорослей соотношение азотной и серной кислот 3:1), немедленно соединяют ее с обратным холодильником и помещают на водяную баню температурой 60—70 °С на 15 мин. Колбу опускают на 5 мин в кипящую водяную баню. Допускается внесение смеси через обратный холодильник.

В колбу осторожно добавляют через специальный отвод или обратный холодильник 30 см³ воды и оставляют на кипящей водяной бане в течение 60 мин. Горячий деструктат фильтруют в мерный цилиндр, смывая колбу из-под деструктата и фильтр горячей водой и собирая промывные воды в тот же цилиндр. Жидкость охлаждают, объем в цилиндре доводят до 110 см³ водой и выливают в склянку для определения ртути.

При необходимости деструктат оставляют до 24 ч.

3.4. Проведение испытаний

В склянку с деструктатом добавляют при помешивании раствор марганцовокислого калия в количестве, обеспечивающем полное окисление исследуемого образца (от 15 до 20 см³), или примерно 1 г порошка (раствор должен приобрести коричневую окраску) и оставляют пробу на 5—10 мин.

Для удаления избытка марганцовокислого калия к пробе добавляют не менее 5 см³ раствора или несколько кристаллов гидроксиламина гидрохлорида (раствор должен стать совершенно прозрачным).

Если при анализе происходит вспенивание образца, для гашения пены перед добавлением двухлористого олова в склянку вносят одну каплю силиконового масла.

В склянку приливают 5 см³ раствора двухлористого олова и сразу вводят барботер (аэратор). Ртуть, испаряясь, циркулирует по системе аэратора. Количество ее определяется по шкале прибора при длине волны 253,7 нм.

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Массовую долю ртути (X_1) в млн$^{-1}$ вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_2 - m_1}{m},$$

где m_2 — масса ртути в исследуемой пробе, мкг;

m_1 — масса ртути в контрольной пробе, мкг;

m — масса образца, г.

Вычисление проводят до третьего десятичного знака.

3.5.2. За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение ($\overline{X}_1$) результатов двух параллельных определений, исправленное на величину систематической составляющей погрешности измерений, которая составляет $+0{,}20\ \overline{X}$. Допускаемое расхождение результатов между двумя параллельными определениями при $P = 0{,}95$ не должно превышать 10 % по отношению к среднеарифметическому значению. Окончательный результат округляется до второго десятичного знака.

3.5.3. Минимальная масса ртути, определяемая методом атомной абсорбции, — 0,01 мкг в исследуемом объеме пробы массой до 3 г.

3.5.4. Значение среднеквадратичного отклонения случайной составляющей погрешности измерений массовой доли ртути одной и той же пробы в разных лабораториях при допускаемых методикой изменениях влияющих факторов составляет $0{,}07\ \overline{X}$.

3.5.5. Допускаемые расхождения между результатами испытаний, проведенных в двух разных лабораториях, не должны превышать 20 % по отношению к среднеарифметическому значению при $P = 0{,}95$.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

4.1. Метод основан на экстракционном концентрировании ртути раствором дитизона в четыреххлористом углероде, восстановлении ртути в органической фазе после гомогенизации этиловым спиртом и последующем определении ее абсорбцией «холодных паров».

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Анализатор ртути любого типа, обеспечивающий определение методом «холодных паров» с чувствительностью не менее 0,1 мкг/дм³.

Весы лабораторные общего назначения 3-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г с допускаемой погрешностью взвешивания ± 0,01 г.

Воронки В-75—11 по ГОСТ 25336.

Воронки ВД-2—250 ХС и ВД-2—500 ХС по ГОСТ 25336.

Колбы мерные 2—100—2, 2—500—2 и 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Бюретки стеклянные вместимостью 1 см³.

Пипетки стеклянные вместимостью 5 и 10 см³.

Стаканы В-1—150 ТХС по ГОСТ 25336.

Фильтры обеззоленные диаметром 7 см, «синяя лента».

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Дитизон по ТУ 6—09—07—1684, раствор в четыреххлористом углероде массовой концентрации 0,02 г/дм³.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, х. ч., дважды перекристаллизованный, раствор концентрации 400 г/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч., плотностью 1,4 г/см³, очищенная перегонкой, и раствор концентрации 200 г/дм³.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, ч. д. а., раствор концентрации c (NaOH) = 3 моль/дм³.

Натрий хлористый для спектрального анализа, х. ч., дважды перекристаллизованный.

Ртуть. Раствор 1, содержащий 100 мг ртути в 1 дм³ раствора; готовят следующим образом: 5 см³ ГСО ртути № 3497 отбирают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки раствором для разбавления раствора ртути, приготовленным по п. 4.3.2. Раствор устойчив в течение 3 мес при хранении в холодильнике.

Ртуть. Раствор 2, содержащий 1 мкг ртути в 1 см³ раствора; готовят путем отбора 5 см³ раствора 1 в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доведения объема до метки раствором для разбавления раствора ртути. Раствор устойчив в течение 10—12 ч.

Ртуть. Раствор 3, содержащий 0,1 мкг ртути в 1 см³ раствора; готовят путем отбора 10 см³ раствора 2 в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доведения объема до метки раствором для разбавления раствора ртути. Раствор устойчив в течение 5—6 ч при хранении в темном месте.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300, очищенный перегонкой в кварцевом или стеклянном приборе при температуре 78,3 °С.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288, очищенный перегонкой в кварцевом или стеклянном приборе при температуре 81 °С.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не хуже, а реактивов по качеству не ниже указанных в стандарте.

4.3. Подготовка к испытанию

4.3.1. *Приготовление раствора дитизона*

Для приготовления очищенного раствора дитизона 0,042 г реактива растворяют в 100 см³ четыреххлористого углерода в делительной воронке вместимостью 500 см³ и далее анализ проводят по ГОСТ 4517. Раствор устойчив в течение 6—8 ч.

4.3.2. *Приготовление раствора для разбавления раствора ртути*

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 50 см³ раствора азотной кислоты плотностью 1,4 г/см³, 5 см³ раствора двухромовокислого калия и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленным.

4.3.3. *Приготовление растворов сравнения и построение градуировочного графика*

В четырех делительных воронках вместимостью по 500 см³ каждая растворяют по 8,50 г хлористого натрия в бидистиллированной воде и доводят объем до 400 см³. Приливают по 0,5 см³ раствора азотной кислоты плотностью 1,4 г/см³ и раствор 2 или 3, количество которых указано в табл. 4, по 3 см³ раствора дитизона и встряхивают 6 мин.

Таблица 4

Раствор сравнения	Объем приливаемых растворов, см³		Примечание
	Раствор 2	Раствор 3	
1	—	—	Контрольный раствор
2	1	—	—
3	0,5	—	—
4	0,3	—	—
5	—	1,0	—

После отстаивания отделяют органический слой и продолжают экстракцию до прекращения изменения цвета, приливая к водной фазе по 2 см³ раствора дитизона. Дитизоновые экстракты собирают в делительной воронке вместимостью 250 см³.

В делительные воронки приливают по 5 см³ этилового спирта и после трех-четырех встряхиваний содержимое переносят в реактор прибора. Величину абсорбции определяют по резонансной линии 253,7 нм. Между измерениями необходимо промывать реактор 30 см³ этилового спирта.

Параллельно проводят контрольный опыт для определения количества ртути, вносимой с используемыми реактивами.

По полученным значениям абсорбции растворов сравнения после вычитания значения абсорбции контрольного раствора строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу ртути в растворах сравнения в микрограммах, а по оси ординат — соответствующее значение оптической плотности, откорректированное с учетом контрольного опыта.

При использовании прибора, позволяющего получать результаты в единицах концентрации, работают в соответствии с инструкцией к прибору.

4.4. Проведение испытания

При анализе садочной, самосадочной и каменной соли навеску массой 8,50 г растворяют примерно в 100 см³ бидистиллированной воды в конической колбе вместимостью 250 см³ с пришлифованным обратным холодильником, приливают 5 см³ азотной кислоты плотностью 1,4 г/см³ и нагревают раствор до кипения в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры фильтруют в делительную воронку вместимостью 500 см³, нейтрализуют раствором гидроокиси натрия концентрации c (NaOH) = 3 моль/дм³ до pH 1—2 (контроль по универсальной лакмусовой бумаге), разбавляют полученный раствор бидистиллированной водой до 400 см³. Далее поступают, как указано в п. 4.3.3.

При анализе вакуум-выварочной соли навеску продукта массой 8,50 г растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды в стакане вместимостью 250 см³, приливают 0,5 см³ азотной кислоты плотностью 1,4 г/см³ и фильтруют полученный раствор в делительную воронку вместимостью 500 см³ через фильтр, предварительно промытый раствором азотной кислоты концентрации 200 г/дм³ и бидистиллированной водой. Стакан и фильтр смывают бидистиллированной водой и доводят объем до 400 см³. Далее поступают, как указано в п. 4.3.3.

4.5. Обработка результатов

Массовую долю ртути (X_2) в млн$^{-1}$ (мг/кг) вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_2 - m_1}{m},$$

где m — масса навески соли в пересчете на сухое вещество, г;

m_2 — масса ртути в пробе, определенная по градуировочному графику, мкг;

m_1 — масса ртути в контрольной пробе, мкг.

Вычисления проводят до третьего десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать 30 % по отношению к среднеарифметическому значению. Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

Минимальная масса ртути, определенная данным методом, составляет 0,020 мкг в исследуемом объеме пробы массой 8,5 г [$2{,}35 \cdot 10^{-3}$ млн$^{-1}$ (мг/кг)].

Допускаемое расхождение между результатами испытаний, выполненными в двух различных лабораториях, не должно превышать 60 % по отношению к среднеарифметическому значению при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Разд. 4. **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством здравоохранения СССР и Государственной комиссией Совета Министров СССР по продовольствию и закупкам**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25.06.86 № 1755**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 7636—85 в части п. 3.8**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 195—77	2.2	ГОСТ 6691—77	2.2
ГОСТ 1770—74	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 6709—72	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 2603—79	2.2	ГОСТ 11125—84	2.2, 3.2
ГОСТ 4108—72	2.2	ГОСТ 12026—76	2.2
ГОСТ 4146—74	2.2, 3.2	ГОСТ 14261—77	3.2
ГОСТ 4159—79	2.2	ГОСТ 14262—78	3.2
ГОСТ 4165—78	2.2	ГОСТ 14919—83	2.2
ГОСТ 4166—76	2.2	ГОСТ 18300—87	2.2, 4.2
ГОСТ 4204—77	2.2	ГОСТ 20288—74	4.2
ГОСТ 4220—75	4.2	ГОСТ 20490—75	3.2
ГОСТ 4232—74	2.2	ГОСТ 21400—75	2.2
ГОСТ 4328—77	4.2	ГОСТ 24104—88	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 4461—77	4.2	ГОСТ 25336—82	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 4517—87	4.3.1	ТУ 6—09—07—1684—89	4.2
ГОСТ 5456—79	3.2	ТУ 6—09—53—84—88	3.2

5. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)**

6. **ИЗДАНИЕ (март 2010 г.) с Изменением № 1, утвержденным в мае 1990 г. (ИУС 8—90)**

gost.e-ecolog.ru