ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53183— 2008 (ЕН 13806:2002)

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Определение следовых элементов

Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара с предварительной минерализацией пробы под давлением

EN 13806:2002
Foodstuffs — Determination of trace elements — Determination of mercury by cold-vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS) after pressure digestion
(MOD)

Издание официальное

БЗ 12—2008/553

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности» (ГНУ «ВНИИКОП») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 декабря 2008 г. № 633-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к европейскому региональному стандарту ЕН 13806:2002 «Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара с предварительной минерализацией пробы под давлением» (EN 13806:2002 «Foodstuffs — Determination of trace elements — Determination of mercury by cold-vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS) after pressure digestion»). При этом в него не включен первый абзац раздела 2 примененного регионального стандарта, содержание которого нецелесообразно использовать в российской национальной стандартизации, поскольку оно имеет поясняющий характер. Указанный структурный элемент, не включенный в основную часть настоящего стандарта, приведен в дополнительном приложении ДА. Дополнительные фразы и ссылки, включенные в текст стандарта для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации и особенностей российской национальной стандартизации, выделены полужирным курсивом, а объяснения причин их включения приведены в сносках

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2010

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
4 Реактивы 2
5 Приборы и оборудование 3
6 Проведение испытаний 3
7 Обработка результатов измерений 4
8 Предел количественного определения 4
9 Прецизионность результатов анализа 4
10 Протокол испытаний 5
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных испытаний 6
Приложение ДА (справочное) Элементы стандарта ЕН 13806:2002, не включенные в основную часть настоящего стандарта 7
Библиография 7

Введение

В настоящий стандарт включены дополнительные по отношению к региональному стандарту ЕН 13806:2006 требования, отражающие потребности национальной экономики Российской Федерации и особенности изложения национальных стандартов (в соответствии с ГОСТ Р 1.5), а именно:

- указаны типы средств измерений объема и мерной лабораторной посуды, используемых для данного метода определения;
- приведен перечень ссылочных национальных 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.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Определение следовых элементов
Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара с предварительной минерализацией пробы под давлением

Foodstuffs. Determination of trace elements.
Determination of mercury by cold-vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS) method after pressure digestion

Дата введения — 2011—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения ртути в пищевых продуктах с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара после кислотной минерализации пробы под давлением.

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

2 Нормативные ссылки *

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

ГОСТ Р 53150—2008 (ЕН 13805:2002) Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении

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

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

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 ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. 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 Р 1.7.

Издание официальное

3 Сущность метода

Метод основан на определении ртути с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара после кислотной минерализации пробы под давлением в соответствии с ***ГОСТ Р 53150***.

Раствор пробы вносят в реакционный сосуд приставки для определения ртути, в котором ртуть восстанавливается двухвалентным оловом или борогидридом натрия, после чего потоком газа-носителя переносится в измерительную кювету спектрометра. Количественный анализ производится методом измерения атомной абсорбции при резонансной длине волны 253,7 нм. При очень низкой концентрации ртути в растворе пробы рекомендуется перед измерением абсорбции концентрировать ртуть на золотой или платиновой сетке (способ амальгамирования).

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.

4 Реактивы

4.1 Общие положения

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

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

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

4.4 Кислота азотная, водный раствор. Готовят смешиванием азотной кислоты по 4.3 с водой в объемном отношении 1:9.

4.5 Восстанавливающий реактив

4.5.1 Общие положения

В качестве восстановителя ртути могут быть использованы двухлористое олово или борогидрид натрия. Использовать оба реагента попеременно не рекомендуется. При выборе реагента следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации ртутной приставки к спектрометру.

4.5.2 Олово двухлористое, раствор массовой концентрации 100 г/см^3

Навеску хлорида олова (II) ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) массой 50 г растворяют в соляной кислоте по 4.2 объемом около 100 см^3 в мерной колбе вместимостью 500 см^3, объем содержимого в колбе доводят до метки водой. Раствор готовят в день использования.

4.5.3 Натрия борогидрид, раствор массовой концентрации 30 г/дм^3

Навески борогидрида натрия массой 3 г и гидроокиси натрия массой 1 г растворяют в воде, объем раствора доводят до 100 см^3. Раствор готовят в день использования, при необходимости фильтруют.

Требуемая массовая концентрация борогидрида натрия в растворе может варьироваться в зависимости от типа используемой ртутной приставки к спектрометру, поэтому следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации прибора.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ!

Крайне важно соблюдать инструкции по технике безопасности при работе с борогидридом натрия. При взаимодействии борогидрида натрия с кислотами выделяется водород, способный образовать взрывоопасную смесь с воздухом. Рабочее место, где проводят спектрометрические измерения, должно быть оборудовано стационарной вытяжной системой.

4.6 Калий марганцевокислый, раствор массовой концентрации 40 г/дм^3

Навеску перманганата калия массой 0,4 г растворяют в воде, объем раствора доводят водой до 10 см^3. Раствор готовят в день использования.

4.7 Калий двухромовокислый, раствор массовой концентрации 5 г/дм^3

Навеску бихромата калия массой 5 г растворяют в 500 см^3 азотной кислоты по 4.3, объем раствора доводят водой до 1 дм^3.

4.8 Ртуть, основной стандартный раствор массовой концентрации 1000 мг/дм³

Навеску оксида ртути (II) массой 1,080 г растворяют в 10 см³ раствора бихромата калия по 4.7, объем раствора доводят водой до 1 дм³. Основной стандартный раствор ртути также имеется в продаже в готовом виде. Рекомендуется использовать только аттестованные образцы состава раствора ртути.

4.9 Ртуть, градуировочные растворы

Градуировочные растворы готовят путем разбавления основного стандартного раствора до требуемых концентраций с добавлением раствора бихромата калия из расчета 10 см³ на 1 дм³ каждого градуировочного раствора и азотной кислоты в количестве, необходимом для обеспечения той же ее концентрации, что и в растворе пробы. Диапазон массовых концентраций ртути в градуировочных растворах не должен выходить за границы диапазона линейной зависимости абсорбции от концентрации для данного прибора. Рекомендуется использовать, по меньшей мере, три градуировочных раствора с различными концентрациями ртути.

Градуировочные растворы ртути нестабильны даже при высоких концентрациях ртути, поэтому их следует готовить в день использования.

4.10 Фоновый раствор

Фоновый раствор должен содержать воду, раствор бихромата калия из расчета 10 см³ на 1 дм³ фонового раствора и азотную кислоту в той же концентрации, что и раствор 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 корректором неселективного фонового поглощения (факультативно), аксессуарами для работы в режиме измерения абсорбции холодного пара и в режиме амальгамирования (факультативно) и системой регистрации и обработки аналитического сигнала. В качестве альтернативы ручному способу ввода пробы может использоваться проточно-инжекционная система.

5.3 Источник резонансного излучения ртути.

5.4 Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10, 25, 50, 250 и 1000 см³.

5.5 Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ по ГОСТ 29227.

5.6 Дозаторы пипеточные переменного объема дозирования в диапазоне 0,040 — 1,000 см³ относительной погрешностью дозирования ± 1 %.

5.7 Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770.*

6 Проведение испытаний

6.1 Процедура спектрометрического анализа

6.1.1 Условия спектрометрических измерений

Первоначальную настройку спектрометра и приставки для получения холодного пара проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора, затем самостоятельно подбирают оптимальные рабочие параметры. При этом особое внимание обращают на скорость потока газа-носителя и расход раствора восстановителя (раствора хлорида олова (II) и борогидрида натрия)

6.1.2 Пример спектрометрического измерения атомной абсорбции холодного пара

При необходимости проводят компенсацию фонового сигнала прибора по фоновому раствору по 4.10.

Проводят процедуру градуировки прибора с использованием градуировочных растворов подходящих концентраций. По возможности показания аналитического сигнала градуируют непосредственно в единицах концентрации. При каждой градуировке контролируют линейность градуировочной характеристики.

---

* Данная информация приведена для обеспечения соответствия содержания настоящего стандарта ГОСТ Р 8.563.

По завершении градуировки проводят спектрометрический анализ раствора пробы напрямую без разбавления или, если значение аналитического сигнала выходит за границы градуировки прибора, после соответствующего разбавления. При серийных измерениях большого числа образцов периодически проверяют стабильность фонового сигнала и градуировочной характеристики.

Для предотвращения адсорбции ртути на стенках сосудов с растворами проб и стабилизации градуировочных растворов и растворов проб рекомендуется добавлять к ним несколько капель раствора перманганата калия по 4.6 до появления устойчивой красной окраски. В этом случае перед анализом растворы выдерживают в течение 10 мин.

Коррекция фона при атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара требуется в редких случаях. Тем не менее, необходимость коррекции фона следует проверять для каждого типа матриц. Для контроля качества результатов анализа при испытании каждой серии образцов проводят анализ контрольной пробы с известным содержанием ртути, включающий все стадии, начиная с минерализации. Помимо этого проводят холостой опыт, включающий все стадии с использованием реактивов, применявшихся в данной серии испытаний.

7 Обработка результатов измерений

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

$$w = \frac{a \cdot V}{V_1 \cdot m \cdot 1000}, \quad (1)$$

где a — масса ртути в аликвоте раствора пробы, подвергнутой спектрометрическому анализу, нг;

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

V_1 — объем аликвоты раствора пробы, подвергнутой спектрометрическому анализу, см^3;

m — масса навески пробы, г.

При необходимости из значения a вычитают соответствующее ему значение, полученное при холостом испытании.

8 Предел количественного определения

Согласно [1] предел количественного определения в растворе, анализируемом на спектрометре, зависит от следующих факторов:

- принципа работы ртутной приставки к спектрометру (порционного или проточного типа действия);
- применялось ли концентрирование ртути способом амальгамирования;
- для приставок к спектрометру проточного типа:
- способа ввода анализируемого раствора (непрерывно или дискретно);
- объема аликвоты раствора пробы, подвергнутой спектрометрическому анализу;
- конструктивных особенностей прибора;
- влияния матрицы.

Как правило, предел количественного определения ртути в растворе для спектрометрического анализа находится в диапазоне от 0,05 до 5 мкг/дм^3. При массе навески пробы 0,5 г и разбавлении минерализата до объема 20 см^3 предел количественного определения ртути в пробе пищевого продукта находится в диапазоне от 0,002 до 0,2 мг/кг.

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, в отличие от указанных 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 таблице 1, не более чем в 5 % случаев.

Таблица 1

Образец	$\overline{x}$, мг/кг	r, мг/кг
Печень говяжья сублимационной сушки	0,042	0,007
Рыба морская, гомогенизированная	0,36	0,04
Лобстер гомогенизированный	0,020	0,005
Форель гомогенизированная	0,12	0,04
Яблочный порошок сублимационной сушки	0,015	0,003
Мука пшеничная	0,017	0,003

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 таблице 2, не более чем в 5 % случаев.

Таблица 2

Образец	$\overline{x}$, мг/кг	R, мг/кг
Печень говяжья сублимационной сушки	0,042	0,020
Рыба морская, гомогенизированная	0,36	0,13
Лобстер гомогенизированный	0,020	0,011
Форель гомогенизированная	0,12	0,08
Яблочный порошок сублимационной сушки	0,015	0,022
Мука пшеничная	0,017	0,023

10 Протокол 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 Р ИСО 5725-1***. Результаты приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Обозначение показателя	Образец					
	Печень говяжья сублимационной сушки	Рыба морская, гомогенизированная	Лобстер гомогенизированный	Форель гомогенизированная	Яблочный порошок сублимационной сушки	Мука пшеничная
Год проведения испытаний	1993	1993	1993	1994	1994	1994
Число лабораторий	10	12	11	12	8	8
Число лабораторий, за исключением выбросов	9	12	10	12	8	8
Число выбросов	1	0	1	0	0	0
Число принятых результатов	45	60	20	24	16	16
Среднее значение $\overline{x}$, мг/кг	0,042	0,36	0,020	0,12	0,015	0,017
Стандартное отклонение повторяемости S_r, мг/кг	0,002	0,01	0,002	0,02	0,001	0,001
Относительное стандартное отклонение повторяемости, %	5,7	4,1	8,8	12,9	7,2	6,7
Предел повторяемости r, мг/кг	0,007	0,04	0,005	0,04	0,003	0,003
Показатель повторяемости Горвица	17	13	19	15	20	19
Индекс повторяемости Горвица (Horrat r index)	0,34	0,32	0,46	0,89	0,37	0,35
Стандартное отклонение воспроизводимости S_R, мг/кг	0,007	0,04	0,004	0,03	0,008	0,008
Относительное стандартное отклонение воспроизводимости, %	16,6	12,3	19,7	23,0	51	47
Предел воспроизводимости R, мг/кг	0,020	0,13	0,011	0,08	0,022	0,023
Показатель воспроизводимости Горвица	26	19	29	22	30	29
Индекс воспроизводимости Горвица (Horrat R index)	0,64	0,65	0,66	1,05	1,69	1,58

Аттестованные значения содержания ртути в стандартных образцах, использованных при межлабораторных испытаниях, приведены в таблице А.2.

Таблица А.2

Образец	Аттестованное значение, мг/кг	Доверительный интервал, мг/кг	Среднее значение, полученное при межлабораторных испытаниях, мг/кг
Говяжья печень сублимационной сушки	0,044	0,003	0,042
Лобстер гомогенизированный	0,017	0,002	0,020
Форель гомогенизированная	0,116	0,018	0,121

Приложение ДА
(справочное)

Элементы стандарта ЕН 13806:2006, не включенные в основную часть настоящего стандарта

ДА.1 Элементы стандарта ЕН 13806, не включенные в основную часть настоящего стандарта, приведены в таблице ДА.1.

Таблица ДА.1

Исключенный элемент стандарта ЕН 13806:2002	Текст исключенного элемента
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] ЕН 13804:2002 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Требования к методам, общие положения и методы подготовки проб

УДК 663/664:543.9:006.354 ОКС 67.050 Н09 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: пищевые продукты, определение ртути, метод атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара, минерализация пробы под давлением

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 29.10.2009. Подписано в печать 07.12.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,95. Тираж 258 экз. Зак. 843.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru