ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГОСТ 33412-2015

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Определение массовой доли ртути методом беспламенной атомной абсорбции

СЫРАВІНА І ПРАДУКТЫ ХАРЧОВЫЯ

Вызначэнне масавай долі ртуці метадам беспалымянай атамнай абсорбцыі

Издание официальное



Госстандарт

Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)

2 ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол 78-П от 22 июля 2015 г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт разработан на основе методики выполнения измерений МВИ.МН 2170-2004 «Сырье и продукты пищевые. Методика определения массовой доли ртути методом беспламенной атомной абсорбции», аттестованной БелГИМ. Свидетельство об аттестации № 348-1/2004 от 27.12.2004.

5 ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 28 августа 2015 г. № 38 непосредственно в качестве государственного стандарта Республики Беларусь с 1 августа 2016 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

© Госстандарт, 2016

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ
Определение массовой доли ртути методом беспламенной атомной абсорбции

СЫРАВІНА І ПРАДУКТЫ ХАРЧОВЫЯ
Вызначэнне масавай долі ртуці метадам беспалымянай атамнай абсорбцыі

Raw material and food-stuffs
Determination of mass fraction of mercury by flameless atomic absorption method

Дата введения — 2016-08-01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на сырье и продукты пищевые и устанавливает метод беспламенной атомной абсорбции для определения массовой доли ртути.

Диапазон измерений массовой доли ртути составляет от 0,002 млн$^{-1}$(мг/кг) до 5,000 млн$^{-1}$(мг/кг). Предел измерения массовой доли ртути составляет 0,002 млн$^{-1}$(мг/кг).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.2.003—91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ OIML R 76-1—2011 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4146—74 Реактивы. Калий надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории государства по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **диапазон градуировки:** Интервал массовых концентраций ртути в растворе, в котором допускается проводить измерения в соответствии с настоящим стандартом.

Издание официальное

3.2 **верхняя граница диапазона градуировки:** Массовая концентрация, выше которой программное обеспечение спектрометра не производит обработку измеренного значения абсорбции с использованием градуировочного графика.

3.3 **нижняя граница диапазона градуировки:** Минимальная массовая концентрация градуировочного раствора.

4 Сущность метода

Для измерения массовой доли ртути используется метод, основанный на минерализации образца в среде азотной и серной кислот, при которой происходит переход ртути в раствор в виде ртути (II). В процессе измерения ионы ртути восстанавливаются до металлической ртути под действием хлорида олова (II), пары ртути переносятся с потоком инертного газа в атомизатор, где происходит измерение абсорбции атомного пара.

5 Требования безопасности и требования к квалификации операторов

5.1 Требования безопасности

При проведении работ по определению ртути персонал должен знать и строго соблюдать на рабочем месте требования:

- электробезопасности — по ГОСТ 12.2.003;
- пожарной безопасности — по ГОСТ 12.1.004;
- техники безопасности при работе в химической лаборатории;
- техники безопасности, изложенные в эксплуатационных документах оборудования, применяемого при проведении измерений, в том числе с сосудами, работающими под давлением.

5.2 Требования к квалификации операторов

К проведению работ по выполнению испытаний допускаются лица, имеющие специальное образование по профилю выполняемых работ, прошедшие обучение приемам работы на оборудовании, освоившие выполнение всех операций, предусмотренных настоящим стандартом.

6 Условия проведения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- относительная влажность воздуха не более 80 %;
- температура при приготовлении растворов (20 ± 2) °С.

Помещения для проведения измерений должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией и подводкой воды.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

Атомно-абсорбционный спектрометр, обеспечивающий проведение измерений при длине волны 253,7 нм, укомплектованный модулем генерации «холодного пара», атомизатором (кварцевой ячейкой), источником резонансного излучения ртути и имеющий программное обеспечение, позволяющее рассчитывать массовую концентрацию определяемого элемента по предварительно построенному градуировочному графику.

Баня водяная лабораторная.

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г, пределом допускаемой погрешности однократного взвешивания ±0,001 г.

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 500 г, пределом допускаемой погрешности однократного взвешивания ±0,01 г.

Гомогенизатор лабораторный или блендер.

Электроплитка лабораторная.

Воронка ВК–10 ХС по ГОСТ 25336.

Воронки В–56—80 ХС, В–36—80 ХС, В–75—110 ХС по ГОСТ 25336.

Колба КГУ–2—1—500—29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Колбы Кн–1—750—34/35 ТС, Кн–1—500 —29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Колбы 2—25—2, 2—50—2,2—100—2 и 2—1000—2 по ГОСТ 1770.
Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 2-го класса точности по ГОСТ 29228.
Стаканы Н–1—100 или Н–1—150 по ГОСТ 25336.
Холодильники ХШ–1—300—29/32 ХС по ГОСТ 25336.
Цилиндры 1—25—2, 1—50—2 по ГОСТ 1770.
Фильтры обеззоленные диаметром 7 см (синяя лента).
Аргон газообразный в баллонах по ГОСТ 10157, высший сорт.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Калий надсернокислый по ГОСТ 4146, ч.д.а.
Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос.ч., плотностью 1,42 г/см^3.
Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.
Кислота серная по ГОСТ 14262, ос.ч, плотностью 1,83 г/см^3.
Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., плотностью 1,185 г/см^3.
Олово двухлористое 2-водное, массовая доля основного вещества не менее 98 %.
Спирт этиловый по ГОСТ 18300, первый сорт.
Стандартный образец состава раствора ионов ртути с массовой концентрацией 1,00 мг/см^3 и относительной погрешностью аттестованного значения ± 1,0 %.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками, вспомогательного оборудования с техническими характеристиками, а также материалов и реактивов по качеству не хуже указанных.

8 Подготовка к проведению измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с нормативными документами на конкретный вид продукции.

8.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую и сильно загрязненную лабораторную посуду после мойки в растворе моющего средства промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. Перед использованием посуду промывают раствором азотной кислоты по 8.3.2, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой 2 раза и высушивают.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Раствор, с массовой долей 5 % азотной и 5 % соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 наливают 100–200 см^3 дистиллированной воды, затем добавляют отмеренные цилиндром 25 см^3 азотной кислоты ос.ч. После перемешивания раствора добавляют 58 см^3 соляной кислоты и доводят объем до метки дистиллированной водой. При использовании кислот плотностью, отличной от указанной в разделе 7, их объем необходимо пересчитывать. Раствор хранят при температуре не выше 25 °С не более 3 мес.

8.3.2 Раствор азотной кислоты с объемным соотношением кислота : вода, равным 1 : 1

В коническую колбу вместимостью 500 см^3 цилиндром вносят 100 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 100 см^3 азотной кислоты х.ч. и перемешивают. Раствор хранят при хранят при температуре не выше 25 °С не более 3 мес.

8.3.3 Раствор калия надсернокислого с массовой концентрацией 100 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10,0 г надсернокислого калия (результат взвешивания фиксируют до первого десятичного знака), приливают 50 см^3 воды, добавляют 24 см^3 серной кислоты и доводят объем до метки водой.

8.3.4 Фоновый раствор

В коническую колбу вместимостью 750 см^3 вносят 50 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 этилового спирта, 25 см^3 азотной кислоты ос.ч. и закрывают воронкой диаметром 36 мм. После добавления реагентов колбу выдерживают при температуре от 15 °С до 25 °С в течение 30 мин, затем порциями по 5 см^3 при помешивании вносят цилиндром 25 см^3 серной кислоты, не допуская бурного протекания реакции. В случае сильного разогрева реакционной смеси колбу необходимо поместить в холодную воду. Затем колбу оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре на 15–20 мин, после чего ставят на водяную баню при температуре от 15 °С до 25 °С. Баню доводят до кипения и выдержи-

вают раствор на кипящей водяной бане до тех пор, пока жидкость не станет однородного светло-желтого или зеленовато-желтого цвета, но не менее 1 ч. Затем добавляют 150 см^3 кипящей дистиллированной воды и выдерживают на кипящей водяной бане еще 15–20 мин. Колбу охлаждают до температуры (20 ± 2) °С, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой. . Раствор хранят при температуре не выше 25 °С не более 1 мес.

8.3.5 Раствор хлорида олова в соляной кислоте с массовой долей 25 %

В стакан вместимостью 150 см^3 помещают навеску олова двухлористого 2-водного массой 29,7 г (результат взвешивания фиксируют до первого десятичного знака), добавляют 50 см^3 соляной кислоты, нагревают смесь при помешивании на электроплитке до полного растворения навески. После того, как раствор станет прозрачным, его охлаждают до температуры (20 ± 2) °С, переносят в колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в герметично закрытой посуде минимальной вместимости при температуре от 15 °С до 25 °С не более 14 сут.

8.4 Подготовка проб к измерениям

Для проведения измерений используют пробу по 8.1.

Пробу измельчают и перемешивают. Продукты, содержащие углекислый газ, освобождают от него. Для этого 250–300 см^3 продукта наливают в коническую колбу вместимостью 1000 см^3 (температура продукта должна быть (20 ± 5) °С), закрывают пробкой с отверстием, в которое вставлена трубка, и встряхивают в течение 20–30 мин.

Из подготовленной к испытаниям пробы берут навеску массой, указанной в таблице А.1 (приложение А). Навеску массой менее 10 г взвешивают с погрешностью ±0,01 г, а навеску от 10 г и более — с погрешностью ±0,1 г.

Для каждой пробы проводят два параллельных определения, отбирая по две параллельные навески. В контрольную колбу вместо навески добавляют такое же количество дистиллированной воды.

8.5 Минерализация и приготовление раствора пробы и контрольного раствора

8.5.1 Минерализация «открытым» способом

В коническую колбу (вместимостью 500 см^3 для навески до 10 г и 750 см^3 для навески более 10 г) помещают навеску пробы подготовленной по 8.4.

Последовательно вносят этиловый спирт и воду в соответствии с таблицей А.1 (приложение А) и, помешивая колбу равномерными круговыми движениями, равномерно распределяют пробу по дну колбы. Колбу закрывают воронкой диаметром 36 мм и, помешивая содержимое, наливают азотную кислоту ос.ч. Выдерживают колбу при температуре от 15 °С до 25 °С не менее 1 ч или оставляют на ночь (в соответствии с таблицей А.1 (приложение А). Затем осторожно пипеткой вносят необходимый объем серной кислоты при помешивании, не допуская бурного протекания реакции, чтобы избежать потерь ртути. В случае слишком интенсивного выделения окислов азота, внесение серной кислоты прекращают и охлаждают колбу, помещая ее в холодную воду. После замедления протекания реакции вносят остальной объем серной кислоты. Объемы добавляемых азотной и серной кислот указаны в таблице А.1 (приложение А).

Колбу оставляют в вытяжном шкафу до видимого прекращения выделения бурых окислов азота. Затем колбу ставят на водяную баню при температуре от 15 °С до 25 °С. Баню в течение 30–40 мин доводят до кипения и выдерживают раствор на кипящей водяной бане до тех пор, пока жидкость не станет однородного светло-желтого или зеленовато-желтого цвета. После чего добавляют 30 см^3 кипящей дистиллированной воды и выдерживают на кипящей водяной бане еще 15–20 мин.

Горячий минерализат фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см^3 через фильтр, увлажненный горячей водой. Колбу из-под минерализата и фильтр несколько раз промывают кипящей дистиллированной водой, собирая промывные воды в мерную колбу. Раствор в колбе охлаждают до температуры (20 ± 2) °С и доводят объем раствора пробы до 100 см^3 дистиллированной водой. Раствор хранят при температуре не выше 25 °С не более 24 ч. Перед измерением раствор тщательно перемешивают.

8.5.2 Минерализация «закрытым» способом (для анализа творога творожных изделий, сливочного масла, сычужных и плавленых сыров, маргарина, растительных масел, жировых продуктов, алкогольных напитков)

Для проведения минерализации закрытым способом собирают установку, которая состоит из двугорлой круглодонной колбы КГУ–2—1—500—29/32 ТС, холодильника ХШ–1—300—29/32 ХС и капельной воронки ВК–10 ХС, соединенных посредством шлифов.

В круглодонную колбу установки для минерализации помещают навеску пробы по 8.4, добавляют реактивы, количество которых указано в таблице А.1 (приложение А) и соединяют с обратным холодильником. Колбу выдерживают при температуре от 15 °С до 25 °С согласно таблицы А.1 (приложение А). Ставят колбу на водяную баню при температуре от 15 °С до 25 °С, затем баню в течение 30–40 мин доводят до кипения. 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 $см^3$ кипящей дистиллированной воды так, чтобы общее количество приливаемой воды не превышало 20 $см^3$.

Минерализацию проводят до тех пор, пока жидкость не станет однородного светло-желтого или зеленовато-желтого цвета. По окончании минерализации установку снимают с бани. Через 15 мин промывают установку через холодильник тремя порциями горячей дистиллированной воды по 10 $см^3$. Колбу отсоединяют от холодильника.

Минерализат фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ через фильтр, увлажненный горячей водой. Колбу из-под минерализата и фильтр несколько раз промывают горячей дистиллированной водой, собирая промывные воды в мерную колбу. Раствор в колбе охлаждают до температуры (20 ± 2) °С и доводят объем раствора пробы до 100 $см^3$ дистиллированной водой. Раствор хранят при температуре не выше 25 °С не более 24 ч.Перед измерением раствор тщательно перемешивают.

8.5.3 Приготовление контрольного раствора

Одновременно с пробой контрольная колба проходит все стадии пробоподготовки по **8**.5.1 или 8.5.2.

8.6 Разбавление растворов

Разбавление раствора пробы и контрольного раствора производят в случаях, указанных в 9.3.

Аликвоту раствора пробы или контрольного раствора вносят в мерную колбу. Раствор доводят до метки фоновым раствором, приготовленным по **8**.3.4, и перемешивают. Объем аликвоты и вместимость мерной колбы подбирают в зависимости от требуемого коэффициента разбавления, рассчитываемого по формуле (3).

Коэффициент разбавления выбирают таким образом, чтобы измеренная концентрация элемента в разбавленном растворе находилась в диапазоне градуировки.

8.7 Приготовление промежуточных и градуировочных растворов ртути

8.7.1 Приготовление промежуточного раствора ртути с массовой концентрацией 20 $мг/дм^3$ ртути

Отбирают пипеткой 2 $см^3$ раствора стандартного образца с массовой концентрацией ртути 1,00 $мг/см^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки раствором по 8.3.1. Приготовленный раствор хранят в темноте при температуре не выше 25 °С не более 3 мес.

8.7.2 Приготовление промежуточного раствора ртути с массовой концентрацией 1 $мг/дм^3$ ртути

Отбирают пипеткой 5 $см^3$ раствора с массовой концентрацией ртути 20 $мг/дм^3$ по **8**.7.1, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки раствором по 8.3.1. Приготовленный раствор хранят в темноте при температуре не выше 25 °С не более 1 мес.

8.7.3 Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления градуировочных растворов с массовой концентрацией ртути 5 $мкг/дм^3$, 10 $мкг/дм^3$, 20 $мкг/дм^3$ в три мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ вносят пипеткой соответственно 0,5; 1; 2 $см^3$ промежуточного раствора ртути с массовой концентрацией 1 $мг/дм^3$ по 8.7.2 и доводят до метки фоновым раствором по 8.3.4.

Затем готовят раствор с массовой концентрацией 1 $мкг/дм^3$. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят пипеткой 5 $см^3$ раствора с массовой концентрацией ртути 20 $мкг/дм^3$ и доводят до метки фоновым раствором по 8.3.4.

Растворы хранят в холодильнике при температуре не выше 25 °С не более 7 сут.

8.7.4 Нулевой градуировочный раствор (бланк)

В качестве нулевого градуировочного раствора (бланка) применяют фоновый раствор по **8**.3.4.

8.8 Кондиционирование растворов

Перед проведением измерений доводят температуру всех используемых растворов до температуры, отличающейся от температуры окружающей среды не более чем на 2 °С.

8.9 Подготовка спектрометра к работе и выбор условий измерений

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по прилагаемой к спектрометру технической документации. При настройке спектрометра необходимо выполнение следующих действий, способствующих уменьшению дрейфа, увеличению чувствительности и отношения сигнал/шум:

- прогрев источника резонансного излучения перед началом измерений до получения стабильной интенсивности излучения;
- юстировка источников резонансного излучения;
- точная настройка монохроматора на резонансную линию по максимуму излучения;
- юстировка атомизатора;
- регулировка насоса, настройка скорости расхода реагентов.

Рекомендуемые параметры аналитического метода:

- длина волны — 253,7 нм;
- ширина щели монохроматора — 0,5 нм;
- фоновая коррекция — отключена.

Остальные параметры рабочего режима устанавливают в соответствии с рекомендациями, указанными в прилагаемой к спектрометру технической документации.

При работе с модулем генерации «холодного пара» в качестве восстановителя используют раствор хлорида олова в соляной кислоте с массовой долей 25 %, приготовленный по 8.3.5, если иное не указано в прилагаемой к спектрометру технической документации. В последнем случае раствор восстановителя готовят в соответствии с прилагаемой к спектрометру технической документацией.

9 Порядок проведения измерений

9.1 Проведение градуировки

В ходе градуировки последовательно измеряют нулевой градуировочный раствор (бланк), устанавливая нуль градуировки, и градуировочные растворы в порядке возрастания массовой концентрации.

Обработку аналитического сигнала (абсорбции) при единичных измерениях и построение градуировочного графика производят при помощи программного обеспечения спектрометра.

При проведении градуировки или сразу же после ее построения проводят контроль приемлемости градуировки по 9.2. Контролируют инструментальную прецизионность по 9.2.1 для каждого градуировочного раствора, кроме нулевого, и достоверность аппроксимации градуировочной функции по 9.2.2. При получении отрицательного результата контроля приемлемости градуировки следует прервать проведение градуировки (измерений), устранить причины, приведшие к появлению отрицательного результата, и выполнить градуировку повторно.

9.2 Контроль приемлемости градуировки

9.2.1 Контроль инструментальной прецизионности

Проверяют соответствие относительного стандартного отклонения S_{repl}, %, рассчитанного по результатам измерения абсорбции раствора, следующему условию

$$S_{repl} \leq 1\%. \quad (1)$$

При невыполнении условия (1) необходимо повторно провести измерение данного раствора. Если при повторном измерении условие (1) не выполняется, то результат контроля инструментальной прецизионности является отрицательным.

9.1.2 Контроль достоверности аппроксимации градуировочной функции

Проверяют соответствие условию (2) коэффициента достоверности аппроксимации R^2 градуировочной функции

$$R^2 \geq 0,9995. \quad (2)$$

При невыполнении условия (2) результат контроля достоверности аппроксимации градуировочной функции является отрицательным.

9.3 Проведение измерений

Измерения растворов проб производят сериями, включающими не более 20 растворов. В ходе измерений для растворов проб, у которых измеренная абсорбция выше значения, соответствующего нижней границе диапазона градуировки, выполняют контроль инструментальной прецизионности в соответствии с 9.2.1.

В начале серии проводят контроль нуля градуировки в соответствии с 9.4.1, после чего измеряют серию растворов проб и контрольных растворов.

Растворы, результаты измерений которых при проведении контроля инструментальной прецизионности не соответствуют условию (1), подлежат повторному измерению. Если при этом получены неудовлетворительные результаты контроля инструментальной прецизионности, то производят поиск и устранение причин, приведших к появлению неудовлетворительных результатов контроля, после чего проводят измерение данных проб повторно.

Массовую концентрацию ртути в растворе рассчитывают в случае, если измеренное значение абсорбции не превышает верхней границы диапазона градуировки. При получении результатов измерений абсорбции, превышающих верхнюю границу диапазона градуировки, разбавляют раствор пробы по 8.6, и измеряют разбавленный раствор. Результат измерения разбавленного раствора пробы должен находиться в диапазоне градуировки.

В конце каждой серии проводят контроль стабильности градуировки по 9.4. В случае получения отрицательного результата контроля стабильности градуировки производят повторную градуировку и измерение растворов текущей серии.

9.4 Контроль стабильности градуировки

9.4.1 Контроль нуля градуировки

Измеряют массовую концентрацию в нулевом градуировочном растворе (бланке). Если полученная величина больше 0,5 % от концентрации максимального градуировочного раствора, то прерывают работу и производят поиск и устранение причин, приведших к появлению повышенного сигнала бланка, после чего выполняют повторную градуировку и измерение растворов проб.

9.4.2 Контроль наклона градуировки

Измеряют раствор с заданной массовой концентрацией ртути, которая находится в пределах от середины до верхней границы диапазона градуировки. Полученная величина не должна отклоняться от фактического значения массовой концентрации более чем на 10 %.

10 Обработка результатов измерений

10.1 Расчет коэффициента разбавления

Коэффициент разбавления K определяют по формуле

$$K = \frac{V_р}{V_а}, \qquad (3)$$

где $V_р$ — объем разбавленного раствора, см^3;
$V_а$ — объем аликвоты, взятый для разбавления, см^3.

10.2 Расчет массовой доли элемента в пробе

Массовую долю элемента в пробе X, млн$^{-1}$(мг/кг), рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(C_х - C_к)\cdot V \cdot K}{m \cdot 1000}, \qquad (4)$$

где $C_х$ — массовая концентрация элемента в растворе пробы, мкг/дм^3;
$C_к$ — массовая концентрация элемента в контрольном растворе, мкг/дм^3;
V — исходный объем раствора пробы, см^3;
m — масса навески пробы, г;
K — коэффициент разбавления;
1000 — коэффициент для пересчета единиц.

Расчет ведут до четвертого десятичного знака.

Если разность $C_x - C_к$ оказывается меньше нижней границы диапазона градуировки (минимального значения массовой концентрации ртути в градуировочных растворах), то расчет по формулам (4), (5) не производят, а дают одностороннюю оценку массовой доли элемента с использованием предела измерения по 11.2.

10.3 Окончательный результат измерений

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений при выполнении условия повторяемости по 13.2

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (5)$$

где X_1, X_2 — результаты параллельных определений массовой доли ртути в образце, млн$^{-1}$(мг/кг).

Окончательный результат округляют до третьего десятичного знака.

При получении значения $\bar{X}$, больших верхней границы диапазона измерений, равной 5,000 млн$^{-1}$(мг/кг), дают одностороннюю оценку массовой доли элемента с использованием верхней границы диапазона измерений по 11.3.

11 Оформление результатов измерений

11.1 Форма представления результата измерения с использованием погрешности

Результат измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ может быть представлен в виде

$$(\bar{X} \pm \Delta),\ \text{млн}^{-1}\text{(мг/кг)}$$

где $\bar{X}$ — результат измерений, млн$^{-1}$(мг/кг), рассчитанный согласно разделу 10;

Δ — границы абсолютной погрешности результата измерений массовой доли ртути, млн$^{-1}$(мг/кг), рассчитываемые по формуле, приведенной в таблице 1 с использованием в качестве массовой доли ртути X значения $\bar{X}$

11.2 Форма представления результатов в виде односторонней оценки массовой доли ртути с использованием предела измерений

Одностороннюю оценку массовой доли ртути в образце в миллионных долях (млн$^{-1}$) или в миллиграммах на килограмм (мг/кг) дают в виде

менее LQ,

где LQ — величина, зависящая от массы навески пробы m, и составляющая:

- для массы навески пробы $m = 5$ г — 0,02 млн$^{-1}$(мг/кг);
- для массы навески пробы $m = 10$ г — 0,01 млн$^{-1}$(мг/кг);
- для массы навески пробы $m = 20$ г — 0,005 млн$^{-1}$(мг/кг);
- для массы навески пробы $m = 50$ г — 0,002 млн$^{-1}$(мг/кг).

11.3 Форма представления результатов в виде односторонней оценки массовой доли ртути с использованием верхней границы диапазона измерений

Если значение $\bar{X}$, рассчитанное по формуле (5) оказывается больше верхней границы диапазона измерений 5,000 млн$^{-1}$(мг/кг), то дают одностороннюю оценку массовой доли ртути в образце в миллионных долях (млн$^{-1}$) или в миллиграммах на килограмм (мг/кг), в виде

более 5,000.

12 Метрологические характеристики

Настоящий метод обеспечивает измерение массовой доли ртути в указанном ниже диапазоне с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические характеристики

Диапазон измерений, млн$^{-1}$(мг/кг)	Предел повторяемости (P = 0,95, n = 2) r, млн$^{-1}$(мг/кг)	Предел воспроизводимости (P = 0,95, n = 2) R, млн$^{-1}$(мг/кг)	Границы погрешности (P = 0,95) ±Δ, млн$^{-1}$(мг/кг)
От 0,002 до 0,01 включ.	0,003 + 0,15 · X	0,005 + 0,27 · X	0,003 + 0,21 · X
Свыше 0,010 до 5,000 включ.	0,10 · X	0,18 · X	0,16 · X

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Оперативный контроль точности результатов измерений, производимый в ходе градуировки и измерений растворов проб

В ходе градуировки и измерений проводят следующие процедуры контроля точности результатов измерений:

- контроль инструментальной прецизионности, выполняемый по 9.2.1;
- контроль достоверности аппроксимации градуировочной функции, выполняемый по 9.2.2;
- контроль нуля градуировки, выполняемый по 9.4.1;
- контроль наклона градуировки, выполняемый по 9.4.2.

13.2 Оперативный контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Результаты двух параллельных определений считают приемлемыми, если абсолютная величина расхождения между ними не превышает значения предела повторяемости r

$$|X_1 - X_2| \le r, \tag{6}$$

Предел повторяемости r рассчитывают по формуле, приведенной в таблице 1. При этом в качестве X используют среднее арифметическое значение $\bar{X}$ результатов двух параллельных определений, рассчитываемое по формуле (5).

13.3 Контроль результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Результаты двух измерений, полученные в условиях воспроизводимости, считают приемлемыми при соблюдении условия

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \le CD, \tag{7}$$

где $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$ — средние значения результатов измерений одного образца, полученные в разных лабораториях, рассчитанные по формуле (5) при соблюдении условия повторяемости по 13.2, млн$^{-1}$(мг/кг);

CD — значение критической разности, млн$^{-1}$(мг/кг), рассчитываемое по формуле

$$CD = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}. \tag{8}$$

Пределы повторяемости r и воспроизводимости R рассчитывают по формулам, приведенным в таблице 1. При этом в качестве X используют общее среднее арифметическое значение $\bar{\bar{X}}$, рассчитываемое по формуле

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2}. \tag{9}$$

При невыполнении условия (7) для разрешения различий между результатами, полученными двумя лабораториями, используют процедуры, указанные в ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.4 Контроль точности

Контроль точности производят путем анализа образца с заранее известным значением массовой доли ртути — лабораторного контрольного образца (ЛКО).

В качестве ЛКО может быть использован:

- стандартный образец;
- образец, значение массовой доли ртути в котором получено при проведении межлабораторных сличительных испытаний;
- образец с добавкой ртути.

Лабораторный контрольный образец выбирают таким образом, чтобы с течением времени при хранении он оставался стабильным по массовой доле ртути.

Расхождение $\Delta_{ЛКО}$, % между массовой долей ртути $\overline{X}_{изм}$, млн$^{-1}$(мг/кг), полученной в результате измерений ЛКО, и известным (приписанным) значением $X_{ат}$, млн$^{-1}$(мг/кг), определяют по формуле

$$\Delta_{ЛКО} = \left| \bar{X}_{изм} - X_{ат} \right|. \quad (10)$$

Результат проведения контроля точности считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\Delta_{ЛКО} \le \sqrt{\Delta_{ат}^2 + \Delta^2}, \quad (11)$$

где $\Delta_{ат}$ — погрешность массовой доли ртути в ЛКО, млн$^{-1}$(мг/кг);

Δ — границы погрешности, млн$^{-1}$(мг/кг), рассчитываемые по формуле, приведенной в таблице 1, с использованием в качестве массовой доли ртути X значения $\bar{X}_{изм}$.

13.5 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений проводят в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-6 с использованием контрольных карт. Контрольные карты строят по результатам измерений рабочих проб или ЛКО и используют их для проверки стабильности показателей точности.

Приложение А
(обязательное)

Условия проведения минерализации

Таблица А.1 — Условия проведения минерализации открытым и закрытым методом

Наименование образца	Масса навески, г	Добавление надсернокислого калия, $см^3$	Добавление этилового спирта, $см^3$	Добавление воды, $см^3$	Добавление азотной кислоты, $см^3$	Выдерживание при комнатной температуре, не менее, ч	Добавление серной кислоты, $см^3$	Примечания
Мясо и птица, в том числе п/ф, свежие и замороженные (все виды убойных, промысловых и диких животных и птиц). Консервы из мяса и мяса птицы, мясо-растительные	10,0	–	1,0	10,0	10,0	1 (Для прод. с высоким содержанием жира пробы оставляют на ночь)	10,0	Если содержание жира в образце более 30 %, то перед минерализацией вносят 5,0 $см^3$ надсернокислого калия. Объем серной кислоты в этом случае составляет 15,0 $см^3$
Колбасные изделия, копчености, кулинарные изделия из мяса и птицы	10,0	–	1,0	10,0	10,0	- « -	10,0	- « -
Субпродукты убойных животных (печень, почки, язык, мозги, сердце), кровь пищевая и др.). Консервы из субпродуктов, в том числе паштетные	10,0	–	1,0	10,0	10,0	- « -	10,0	- « -
Субпродукты птицы охлажденные, замороженные, а также мясопродукты с использованием субпродуктов птицы (паштеты, ливерные колбасы) Консервы из мяса птицы паштетные	10,0	–	1,0	10,0	10,0	- « -	10,0	- « -

Продолжение таблицы А.1

Наименование образца	Масса навески, г	Добавление надсерно-кислого калия, $см^3$	Добавление этилового спирта, $см^3$	Добавление воды, $см^3$	Добавление азотной кислоты, $см^3$	Выдерживание при комнатной температуре, не менее, ч	Добавление серной кислоты, $см^3$	Примечания
Яйца и продукты их переработки (яйцо, меланж)	40,0	–	1,0	15,0	15,0	1	20,0	–
Яичный порошок	10,0	–	1,0	30,0	15,0	1	20,0	После внесения воды пробу перемешивают до получения однородной массы и выдерживают 1 ч
Молоко – сырое, сливки – сырые, молоко пастеризованное, стерилизованное и топленое, сметана, кисло-молочные напитки	50,0	–	1,0	-	7,0	1	7,0	–
Продукты молочные сухие	5,0	–	1,0	30,0	5,0	1	7	После внесения воды пробу перемешивают до получения однородной массы и выдерживают 1 ч
Творог и творожные изделия	20,0	–	1,0	-	10,0	1	10,0	Закрытый метод
Консервы молочные (молоко сгущенное и концентрированное)	20,0	–	1,0	-	10,0	1	15,0	–
Заквасочные культуры	10,0	–	1,0	5,0	5,0	1	10,0	–
Рыба живая, мороженая, копченая, фарш рыбный, консервы и пресервы рыбные: - пресноводная нехищная - пресноводная хищная - морская - тунец, меч-рыба, белуга	5,0 10,0	–	1,0	5,0 10,0	5,0 10,0	1 (Для рыбы с высоким содержанием жира пробы оставляют на ночь)	5,0 10,0	–
Рыба сушеная, вяленая	5	–	1,0	20,0	10,0	1	10,0	–

Продолжение таблицы А.1

Наименование образца	Масса навески, г	Добавление надсернокислого калия, $см^3$	Добавление этилового спирта, $см^3$	Добавление воды, $см^3$	Добавление азотной кислоты, $см^3$	Выдерживание при комнатной температуре, не менее, ч	Добавление серной кислоты, $см^3$	Примечания
Икра и молоки рыб и продукты из них	5,0 10,0	–	1,0	5,0 10,0	5,0 10,0	1 (Для рыбы с высоким содержанием жира пробы оставляют на ночь)	5,0 10,0	–
Печень рыб и продукты из нее	5,0	5,0	-	5,0	5,0	оставляют на ночь	5,0	Закрытый метод
Нерыбные объекты морского промысла: - моллюски, ракообразные, млекопитающие	5,0 10,0	–	1,0	5,0 10,0	5,0 10,0	1	5,0 10,0	–
Водоросли морские	5,0	–	1,0	10,0	10,0	1	5,0	–
Зерно продовольственное, крупа, толокно, хлопья, мука, отруби	10,0	–	1,0	30,0	10,0	оставляют на ночь	5,0	–
Семена зернобобовых, в т. ч. горох, фасоль, маш, чипа, чечевица, нут, соя	20,0	–	1,0	30,0	15,0	оставляют на ночь	10,0	–
Макаронные изделия	20,0	–	1,0	30,0	15,0	оставляют на ночь	10,0	–
Хлебобулочные, сдобные изделия	20,0	–	1,0	10,0	10,0	1	5,0	–
Бараночные, сухарные изделия	20,0	–	1,0	30,0	10,0	1	5,0	–
Сахар, ксилит, сорбит, манит и др.	20,0	–	1,0	20,0	20,0	1	10,0	–
Сахаристые кондитерские изделия: конфеты, халва, пастила, зефир, мармелад, желейные изделия	20,0	–	1,0	10,0	20,0	1	10,0	Азотную кислоту вносят в два приема по 10,0 $см^3$: вторую часть вносят после выдерживания пробы при комнатной температуре

Продолжение таблицы А.1

Наименование образца	Масса навески, г	Добавление надсернокислого калия, $см^3$	Добавление этилового спирта, $см^3$	Добавление воды, $см^3$	Добавление азотной кислоты, $см^3$	Выдерживание при комнатной температуре, не менее, ч	Добавление серной кислоты, $см^3$	Примечания
Шоколад и изделия из него, какао-бобы и какао-продукты	10,0	–	1,0	10,0	10,0	оставляют на ночь	5,0	–
Мучные кондитерские изделия, в т.ч. многокомпонентные (торты, пирожные, изделия с начинками и доб.)	20,0	–	1,0	10,0	10,0	1	5,0	–
Свежие и свежезамороженные овощи, фрукты, ягоды Консервы овощные, фруктовые, ягодные, в т. ч. джемы, варенье, повидло, конфитюры, сиропы, плоды и ягоды с сахаром	20,0	–	1,0	10,0	10,0	1	15,0	–
Сухие овощи, фрукты, грибы, чай	5,0	–	1,0	20,0	10,0	оставляют на ночь	15,0	После внесения воды пробу перемешивают до получения однородной массы и выдерживают 1 ч
Грибы свежие, с/м, маринованные, соленые	10,0	–	1,0	20,0	5,0	1	7,0	–
Соки	20,0	–	1,0	10,0	10,0	1	15,0	–
Напитки	50,0	–	1,0	–	5,0	1	7,0	–
Орехи	10,0	–	1,0	10,0	10,0	оставляют на ночь	15,0	–
Кофе	20,0	–	1,0	20,0	10,0	1	15,0	–
Семена масличных культур	10,0	–	1,0	5,0	5,0	1	7,0	–

Продолжение таблицы А.1

Наименование образца	Масса навески, г	Добавление надсерно-кислого калия, $см^3$	Добавление этилового спирта, $см^3$	Добавление воды, $см^3$	Добавление азотной кислоты, $см^3$	Выдерживание при комнатной температуре, не менее, ч	Добавление серной кислоты, $см^3$	Примечания
Растительные масла (все виды) Продукты переработки растительных масел (маргарины, кулинарные жиры, майонезы) Жир-сырец говяжий, свиной, бараний и др. убойных животных	10,0	5,0	–	10,0	5,0	1 (затем выдерживают на водяной бане до прекращения вспенивания)	7,0	Закрытый метод
Масло коровье, сыры сычужные и плавленые	10,0	7,0	–	10,0	10,0	0,5	10,0	Закрытый метод
Рыбий жир	5,0	5,0	–	10,0	5,0	1 (затем выдерживают на водяной бане до прекращения вспенивания)	7,0	Закрытый метод
Питьевая вода, лечебные, лечебно-столовые минеральные воды	50,0	–	1,0	–	5,0	–	7,0	–
Напитки на настоях и эссенциях (безалкогольные)	50,0	–	1,0	–	5,0	–	7,0	–
Пиво, вино и др. спиртные напитки	50,0	–	–	–	5,0	1	7,0	Закрытый метод
Изоляты и концентраты растительных белков, пищевой шрот. Концентраты и гидролизаты молочных сывороточных белков, казеин. Концентраты белков крови	10,0	–	1,0	20	10,0	оставляют на ночь	5,0	После внесения воды пробу перемешивают до получения однородной массы и выдерживают 1 ч

Окончание таблицы А.1

Наименование образца	Масса навески, г	Добавление надсернокислого калия, $см^3$	Добавление этилового спирта, $см^3$	Добавление воды, $см^3$	Добавление азотной кислоты, $см^3$	Выдерживание при комнатной температуре, не менее, ч	Добавление серной кислоты, $см^3$	Примечания
Агар, пектин	5,0	–	1,0	10,0	5,0	1	5,0	После внесения воды пробу перемешивают до получения однородной массы и выдерживают 1 ч
Желатин	10,0	–	1,0	20,0	10,0	1	10,0	После внесения воды пробу перемешивают при нагревании и выдерживают 0,5 ч
Крахмал	20,0	–	1,0	15,0	15,0	1	10,0	–
Дрожжи	10,0	–	1,0	10,0	5,0	1	7,0	–
Бульоны пищевые сухие	5,0	–	1,0	20,	7,0	1	5,0	После внесения воды пробу перемешивают до получения однородной массы

УДК 664.014:543.272.81:543.421(083.74)(476) МКС 67.050

Ключевые слова: сырье продовольственное, продукты пищевые, определение массовой доли ртути, метод беспламенной атомной абсорбции, стандартный раствор

Ответственный за выпуск *Н. А. Баранов*

Сдано в набор 19.04.2016. Подписано в печать 03.05.2016. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,44 Уч.-изд. л. 0,98 Тираж 2 экз. Заказ 957

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/303 от 22.04.2014
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru