ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН 13804— 2010

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Определение следовых элементов. Критерии эффективности методик выполнения измерений, общие положения и способы подготовки проб

EN 13804:2002
Foodstuffs — Determination of trace elements
Performance criteria, general considerations and sample preparation
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

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 Всероссийским научно-исследовательским институтом консервной и овощесушильной промышленности (ГНУ «ВНИИКОП») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в п. 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 30 ноября 2010 г. № 597-ст

4 Настоящий стандарт идентичен региональному стандарту ЕН 13804:2002 «Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Критерии эффективности методик выполнения измерений, общие положения и методы подготовки проб» (EN 13804;2002 «Foodstuffs — Determination of trace elements — Performance criteria, general considerations and sample preparation»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении Д

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, 2011

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 Термины и определения 1
4 Критерии эффективности методик выполнения измерений 3
5 Отбор проб 4
6 Подготовка проб 4
7 Специальные требования к определению следовых элементов 6
8 Обеспечение качества измерений в лаборатории 8
9 Представление результатов 9
10 Протокол испытаний 9
Приложение Д (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) 10
Библиография 11

Введение

Настоящий стандарт разработан Техническим комитетом СЕН/ТК 275 «Анализ пищевых продуктов. Горизонтальные методы».

Рабочая группа СЕН/ТС 275/10 «Следовые элементы (тяжелые металлы)» осуществляет выбор и разработку методик анализа следовых элементов в пищевых продуктах.

Существует множество методик определения следовых элементов в пищевых продуктах, прошедших валидацию и опубликованных. Задачей аналитика зачастую является осуществление выбора из нескольких имеющихся методик, область применения которых характеризуется одним и тем же сочетанием аналита и матрицы. Рабочая группа приняла решение установить специфические критерии, которыми должен руководствоваться аналитик при выборе методики выполнения измерений. Как общее правило, аналитику следует отдавать предпочтение методикам выполнения измерений, удовлетворяющим условиям параграфов 1 и 2 приложения к [1], Решению [9] и общим принципам методов анализа Комиссии Кодекс алиментариус (ККА), определенным в процедурном руководстве ККА и впоследствии сформированным в критерии выбора методик выполнения измерений, разработанные Комитетом по методам анализа и отбора проб ККА (CCMAS).

Изложенные в настоящем стандарте требования к критериям эффективности методик базируются на опубликованных данных или официальных отчетах об общеевропейских межлабораторных испытаниях. В тех случаях, когда необходимые данные отсутствовали, требования к рабочим характеристикам установлены исходя из опыта и мнений экспертов СЕН/ТС 275/10.

Включенные в настоящий стандарт критерии эффективности методик также были использованы в качестве руководства для рабочей группы 10 для выбора стандартизуемых специфических методик определения следовых элементов.

Дополнительно рабочая группа 10 также приняла решение включить в настоящий стандарт некоторую общую информацию по правилам обращения с пробами, подготовки проб к анализу, требованиям к лабораторному оборудованию, приборам, реактивам, лабораторным изделиям из стекла и прочему оборудованию, применимым к выбранным методам.

В настоящем стандарте приведены основные процедуры подготовки проб и примеры подготовки проб некоторых пищевых продуктов.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

Определение следовых элементов. Критерии эффективности методик выполнения измерений, общие положения и способы подготовки проб

Foodstuffs. Determination of trace elements. Performance criteria, general considerations and sample preparation

Дата введения — 2012—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает критерии эффективности методик определения следовых элементов в пищевых продуктах и содержит общие положения, касающиеся особых требований к подготовке проб, приборам, оборудованию и реактивам для определения следовых элементов*.

При выборе методики определения для данной матрицы (вида пищевого продукта) более предпочтительна методика, регламентированная специальным стандартом для данного вида пищевого продукта, чем методика, распространяющаяся на все виды пищевых продуктов. При этом в задачи аналитика входит актуализация информации о действующих на текущий момент соответствующих специальных стандартах.

2 Нормативные ссылки

Настоящий стандарт содержит отдельные положения из других документов, обозначенных приведенными в данном разделе нормативными ссылками. Все последующие изменения документов, обозначенных датированными ссылками, допустимо использовать только после внесения соответствующих изменений в настоящий стандарт. Недатированные ссылки предполагают использование последнего издания документа, включая все изменения.

ИСО 5725-1:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ИСО 5725-2:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ИСО/МЭК 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **валидация методики** (method validation): Процедура получения совокупности данных, показывающих, что методика по обеспечиваемой ею точности и прецизионности результатов приемлема для анализа конкретных аналитов и типов проб.

* Для целей применения настоящего стандарта под следовыми элементами следует понимать элементы, как правило, присутствующие в пробе в столь малых количествах, что их анализ требует учета дополнительных факторов, связанных с возможностью привнесения в пробу аналита или его потерь в степени, влияющей на результат испытания.

Издание официальное

3.2 **прецизионность** (precision): Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

3.3 **повторяемость** (repeatability): Прецизионность в условиях повторяемости (ИСО 5725-1:1994).

3.4 **условия повторяемости** (repeatability conditions): Условия, при которых независимые результаты испытаний получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени (ИСО 5725-1:1994).

3.5 **воспроизводимость** (reproducibility): Прецизионность в условиях воспроизводимости (ИСО 5725-1:1994).

3.6 **условия воспроизводимости** (reproducibility conditions): Условия, при которых результаты испытаний получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний в разных лабораториях разными операторами с использованием различного оборудования (ИСО 5725-1:1994).

3.7 **относительное стандартное отклонение повторяемости $S_{r,\ rel}$** (relative within laboratory standard deviation): Характеристика прецизионности, относящаяся к рассеянию результатов измерений в пределах одной лаборатории. Представляет собой стандартное отклонение, выраженное в процентах от среднего значения определения, полученного в условиях повторяемости. Расчет ведется по формуле

$$S_{r,\ rel} = \frac{s_r}{\bar{x}} 100. \quad (1)$$

3.8 **относительное стандартное отклонение воспроизводимости $S_{R,\ rel}$** (relative between laboratory standard deviation): Характеристика прецизионности, относящаяся к рассеянию результатов измерений между лабораториями. Представляет собой стандартное отклонение, выраженное в процентах от среднего значения определения, полученного в условиях воспроизводимости. Расчет ведется по формуле

$$S_{R,\ rel} = \frac{s_R}{\bar{x}} 100. \quad (2)$$

3.9 **индекс повторяемости Горвица** (Horrat index for repeatability): Фактическое значение относительного стандартного отклонения повторяемости $S_{r,\ rel}$, деленное на расчетное значение относительного стандартного отклонения повторяемости S_R^0, определенное по уравнению Горвица и скорректированное, условно принимая $r = 0{,}66R$.

3.10 **индекс воспроизводимости Горвица** (Horrat index for reproducibility): Фактическое значение относительного стандартного отклонения воспроизводимости $S_{r,\ rel}$, деленное на расчетное значение относительного стандартного отклонения воспроизводимости S_R^0, определенное по уравнению Горвица*.

3.11 **правильность** (trueness): Степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов испытаний, к принятому опорному значению (ИСО 5725-1:1994).

3.12 **практичность** (practicability): Не стандартизованная характеристика процедуры анализа, зависящая от области применения методики, ее производительности по количеству проб и финансовых затрат на проведение анализа [9].

3.13 **применимость** (applicability): Перечень продуктов, по отношению к которым предполагаемая методика может быть применима в исходном виде или с незначительными изменениями [9].

3.14 **специфичность** (specificity): Пригодность методики для избирательного определения аналита в присутствии других компонентов пробы [9].

3.15 **предел обнаружения** (limit of detection): Наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен с приемлемой доверительной вероятностью. Предел обнаружения численно равен трехкратной величине стандартного отклонения среднего значения определения при анализе холостой пробы ($n > 20$) [9].

3.16 **предел определения** (limit of quantification): Наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с приемлемой неопределенностью. Если значения характеристик правильности и прецизионности постоянны в диапазоне содержаний вблизи предела обнаружения,

---

* Уравнение Горвица: W. Horwitz. Evaluation of analytical methods for regulation of foods and drugs. Anal. Chem., 1982, 54, 67A — 76A*

то предел определения численно равен шестикратной величине стандартного отклонения среднего значения определения при анализе холостой пробы ($n > 20$) [9].

3.17 **образец сравнения** (reference material): Материал или вещество, достаточно однородное в отношении одной или нескольких надежно установленных характеристик, чтобы быть использованным при градуировке прибора, оценке методики выполнения измерений или приписыванию значений или характеристик материалам и веществам [4]*.

3.18 **стандартный образец** (certified reference material): Сопровождающийся официальным свидетельством (сертификатом) образец сравнения, одна или несколько характеристик которого установлены по процедуре, устанавливающей их прослеживаемость к точной реализации соответствующих единиц измерения, в которых данные характеристики выражаются; каждое значение характеристики сопровождается значением неопределенности с указанным уровнем достоверности [4]*.

3.19 **холостой раствор** (blank): Раствор, получаемый в результате холостого опыта — проведения процедуры анализа без использования аналитической навески [4].

3.20 **лабораторная проба** (laboratory sample): Продукт в определенном количестве, находящийся в том виде и состоянии, в котором он поступил в лабораторию для испытания.

3.21 **аналитическая проба** (test sample): Часть лабораторной пробы, отобранная от нее, представительная по отношению к ней по химическому составу и подготовленная таким образом, чтобы быть пригодной для взятия навесок непосредственно для анализа.

3.22 **аналитическая навеска** (test portion): Представительное количество аналитической пробы, целиком используемое для проведения анализа.

3.23 **подготовка проб** (sample preparation): Операции, проводимые с лабораторной пробой с целью получения аналитической пробы. Например, выделение съедобной части (мойка, очистка, удаление видимых минеральных примесей, удаление внешних несъедобных оболочек), при необходимости – гомогенизация, высушивание или сублимационная сушка.

4 Критерии эффективности методик выполнения измерений

Приведенные в таблице 1 критерии эффективности методик даны с целью оказания помощи аналитикам в выборе подходящей методики для решения своих задач. При этом аналитик отвечает за правильность выбора методики. Следует отдавать предпочтение методике, прошедшей полную валидацию, то есть значения метрологических характеристик которой базируются на опубликованных официальных обобщенных результатах межлабораторных испытаний по показателям содержания следовых элементов, проведенных в соответствии с ИСО 5725-1, ИСО 5725-2 или [8].

Таблица 1 — Критерии эффективности методик определения следовых элементов

Параметр методики	Критерий эффективности методики
Применимость	По возможности максимально исчерпывающее и представительное количество видов пищевых продуктов
Прецизионность	Значения индексов повторяемости и воспроизводимости Горвица (Ho_r и Ho_R), определенные в результате межлабораторных испытаний, не должны превышать 2 (в отдельных случаях могут быть оговорены значения индексов Горвица менее 2)
Специфичность	Не допускается заметное влияние других компонентов матрицы пробы на результат анализа
Правильность	Оценивается путем испытаний стандартных образцов. Результат испытания (среднее арифметическое значение) должен находиться либо внутри доверительного интервала аттестованного значения (отлично), либо доверительные интервалы результата испытания и аттестованного значения должны частично налагаться друг на друга (приемлемо)
Предел определения	Достаточно низкий для измерения требуемых величин

* Согласно Р 50.2.056, образец сравнения или референтный материал (вещество) — материал (вещество), достаточно однородный и стабильный по отношению к одному или нескольким определенным свойствам, применяемый в соответствии с назначением в измерительном процессе.

5 Отбор проб

Способы отбора проб не включены в настоящий стандарт. Отобранные пробы должны быть представительны по отношению к исходному объекту контроля. Всякая процедура, связанная с взятием лабораторной пробы из исходного объекта, отбором части лабораторной пробы для приготовления аналитической пробы и хранением пробы, оказывает влияние на достоверность результатов анализа. При отборе проб пищевых продуктов для определения следовых элементов необходимо соблюдать особые меры предосторожности с целью предотвращения как привнесения в пробы определяемых химических элементов, так и потерь аналита при обращении с пробами и их транспортировке.

6 Подготовка проб

6.1 Общие положения

Для подготовки проб используют обычные способы, обеспечивающие достаточную однородность (гомогенность) подготовленной пробы. При этом следует всеми возможными мерами предотвращать привнесение в нее определяемых химических элементов при выполнении таких операций, как резка и измельчение.

6.2 Реактивы, приборы и оборудование

При подготовке проб не следует использовать какие-либо реактивы, кроме воды. Для мойки лабораторных проб некоторых пищевых продуктов, например овощей, можно использовать питьевую воду из сети водоснабжения. В некоторых случаях, в зависимости от цели испытания и определяемого химического элемента, может потребоваться использовать очищенную воду (см. 7.1). Ниже приведены примеры оборудования, необходимого для подготовки проб:

- принадлежности кухонные из нержавеющей стали или железа (например, хлебный нож, нож для резки мяса, нож для открывания консервных банок, ножницы), а также из пластика (например, ложки);
- центрифуга пластиковая (сепаратор) для удаления воды после мойки салата;
- измельчитель кухонный;
- кофемолка;
- приспособление для резки овощей из нержавеющей стали;
- шкаф сушильный;
- аппарат для сублимационной сушки с комплектом принадлежностей;
- гомогенизатор.

Части любого оборудования, непосредственно контактирующие с материалом пробы, перед использованием следует очистить с применением горячей воды и моющего средства, после чего ополоснуть деионизованной водой.

Использование оборудования из нержавеющей стали или железа при подготовке проб для определения хрома, молибдена, никеля и железа может привести к привнесению в пробу этих химических элементов. В этих случаях для измельчения и гомогенизации следует использовать специальное оборудование, такое как титановые или керамические ножи, агатовую ступку или шаровую мельницу.

Следует тщательно подходить к выбору модели гомогенизатора, принимая во внимание недопустимость потерь летучих компонентов пробы вследствие разогрева, а также недопустимость привнесения в пробу определяемых химических элементов при измельчении.

6.3 Хранение проб

Лабораторные и аналитические пробы следует хранить в условиях, препятствующих изменению их химического состава, например в результате подсушивания, испарения материала пробы или его порчи. Аналитическую пробу следует готовить из лабораторной пробы как можно быстрее.

Лабораторные пробы некоторых продуктов допускается хранить в течение нескольких лет в сухом виде, упакованными в пластиковые пакеты с зажимом или в герметично закрытые пластиковые контейнеры, при комнатной температуре в темном месте. Однако рекомендуется обеспечивать сохранность проб путем их замораживания или охлаждения.

Некоторые жиросодержащие продукты (например, мясо и мясные продукты) подвержены быстрой порче плесенями или гниению при хранении при комнатной температуре даже в сублимированном виде. Лабораторные пробы таких продуктов следует хранить глубоко замороженными.

6.4 Процедура подготовки проб

6.4.1 Общие положения

При анализе следовых элементов для испытания используют только съедобную часть продукта, и результаты испытания относят только к этой части. Для подготовки аналитической пробы необходимо использовать не менее 200 г съедобной части лабораторной пробы. При этом удаляют части продукта, обычно не используемые в пищу, например внешние кроющие листья, скорлупу, кожу, кости. Также удаляют грубые поверхностные загрязнения, такие как почву, подгнившие части растений или листья. Для лабораторных проб большинства видов пищевых продуктов необходима более или менее интенсивная очистка, в зависимости от степени их загрязнения.

При мойке следует избегать эффекта вымывания веществ материала пробы с поверхностей срезов. Чтобы исключить возможность привнесения в пробу определяемых химических элементов из водопроводной воды необходимо завершать мойку ополаскиванием деионизованной водой. Оставшейся на материале пробы воде дают стечь, либо удаляют ее промоканием мягкой тканью (например, если рыба или грибы) или с помощью сепаратора (например, если овощи с морщинистой поверхностью).

6.4.2 Подготовка проб некоторых пищевых продуктов

Процедуры подготовки проб некоторых пищевых продуктов приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Процедура подготовки проб некоторых пищевых продуктов

Пищевой продукт	Способ подготовки проб
Молоко	Тщательно перемешивают
Сыр	Удаляют восковую, лаковую или окрашенную корку, съедобную корку не отделяют
Яйца	Удаляют скорлупу
Мышечное мясо теплокровных животных, печень и почки	Отделяют кости, сухожилия, соединительную ткань и видимый жир. Почки гомогенизируют целиком, не отрезая от них кусков
Колбасные изделия	Удаляют несъедобную оболочку
Рыба	Ополаскивают водой. При разделке стараются не повредить брюшную стенку, чтобы не загрязнить мышечную ткань внутренностями. Гомогенизируют только мышечную ткань без кожи и костей. Виды рыб, обычно употребляемые в пищу вместе с костями и кожей, например сардины, анчоусы, шпроты и снетки, измельчают целиком без удаления костей
Рыбные консервы	По возможности отделяют рыбу от других частей продукта
Ракообразные и моллюски	У ракообразных перед анализом удаляют видимый пищеварительный тракт. Съедобная часть, отобранная из лабораторной пробы, не должна содержать остаточных фрагментов панциря или частиц экзоскелета. При испытании съедобной части головоногих полностью удаляют все части кишечника
Зерновые продукты	Съедобное зерно отделяют от зерновых оболочек. По возможности пробу размалывают в соответствии с 6.4.3 до получения частиц размером менее 300 микрон
Зернобобовые, масличные семена, орехи	Удаляют плоды с признаками порчи и посторонние примеси. У орехов удаляют скорлупу
Картофель	Удаляют глазки и почвенные загрязнения. Картофель моют, чистят обычным способом и ополаскивают водой
Листовые овощи	Удаляют сильно загрязненные, завядшие и подгнившие листья и стебли, пробу промывают
Стеблевые, луковые, салатные и капустные овощи	Удаляют сильно загрязненные, завядшие и подгнившие листья. Удаляют стебли, если они не предназначены для употребления в пищу. Промывают пробу водой. Удаляют шелуху и кожицу в тех случаях, когда они не используются в пищу (например, у лука и кольраби)
Плодовые овощи	Удаляют стебли, чашелистики и лепестки, сильно загрязненные и подгнившие плоды. Плоды моют, при необходимости удаляют семечки. У плодов, употребляемых в пищу без оболочки (кожуры, корки), ее удаляют, также удаляют семечки (например, у тыквы и дыни)

Окончание таблицы 2

Пищевой продукт	Способ подготовки проб
Корнеплоды	Удаляют верхушки, корневые окончания, сильно загрязненные и подгнившие части, счищают кожицу. Если кожица употребляется в пищу (например, у редиса) ее не счищают
Продукты переработки овощей	Специальной подготовки не требуется. Из консервированных овощей удаляют заливку, если она не употребляется в пищу (например, в случае маринованных огурцов). Во всех других случаях гомогенизируют всю пробу
Грибы	Удаляют фрагменты насекомых, подгнившие и сильно загрязненные части. Снимают кожицу со шляпок. Пробу промывают водой
Ягоды	Удаляют загрязнения, поврежденные ягоды, части стеблей и лепестки. Пробу промывают водой
Семечковые фрукты	Удаляют сильно загрязненные и подгнившие плоды, части стеблей и листья. Пробу ополаскивают, удаляют семечки и перикарпий
Косточковые фрукты	Удаляют сильно загрязненные и подгнившие плоды, части стеблей и листья. Пробу ополаскивают и удаляют косточки
Цитрусовые фрукты	Снимают кожуру и удаляют семечки
Продукты переработки фруктов	Гомогенизируют всю пробу, включая заливку
Другие пищевые продукты, прошедшие промышленную обработку (консервированные и замороженные продукты)	Удаляют маринад, рассол и другие наполнители, обычно не употребляемые в пищу
Вино и алкогольные напитки	Снимают обертку, в которой может содержаться свинец, с горлышка бутылки. Перед извлечением пробки горлышко бутылки тщательно протирают влажной тканью. Газированные вина перед взятием аналитической пробы или аналитической навески дегазируют с помощью ультразвуковой бани. Вино, в котором может образоваться естественный осадок, аккуратно декантируют перед взятием аналитической пробы или аналитической навески. В качестве альтернативного способа из бутылки извлекают пробку, открытое горлышко закрывают эластичной пленкой и выдерживают бутылку в покое, пока не осядут все твердые частицы. После этого пробу отбирают из бутылки пипеткой

6.4.3 Гомогенизация

Пробу, подготовленную способами, указанными в таблице 2, гомогенизируют с помощью подходящего устройства (см. 6.2).

При обращении с лабораторными пробами замороженных пищевых продуктов следует принимать меры по предотвращению потерь жидкости, отделяющейся от продукта при размораживании. Для этого замороженные продукты можно гомогенизировать целиком, не производя предварительного размораживания. Также рекомендуется перед гомогенизацией высушивать замороженные продукты методом сублимационной сушки без предварительного размораживания.

Качество гомогенизации некоторых сухих продуктов (например, листьев, трав, водорослей) может быть повышено путем добавления известного количества воды.

7 Специальные требования к определению следовых элементов

7.1 Реактивы

Для определения следовых элементов используют воду высокого качества, например бидистиллированную воду или воду, перегнанную в кварцевой установке, деионизованную воду, или воду, прошедшую обработку в специальных аппаратах. Концентрация определяемых следовых элементов в воде должна быть настолько низкой, чтобы не влиять на результат анализа.

Чистота реактивов, квалификации «для анализа» как правило, не достаточна. Поэтому следует либо приобретать реактивы лучшего качества, либо применять в качестве альтернативы дальнейшую очистку реактивов в лаборатории следующими способами:

- суббойлинговая дистилляция при температуре немного ниже температуры кипения очищаемой жидкости. Этот способ позволяет избежать загрязнения дистиллята перегоняемой жидкостью, поскольку исключает образование брызг, имеющее место при дистилляции при температуре кипения. Такую дистилляцию предпочтительно проводить в аппаратах из кварцевого стекла с бесконтактным нагревом инфракрасными лучами. Этот способ используют, главным образом, для очистки концентрированных неорганических кислот (азотной и соляной) и аммиака;

- однократная или двукратная дистилляция, применяемая при очистке органических растворителей;

- электролиз с помощью устройства с жидким ртутным катодом. Данный способ пригоден для очистки буферных растворов, используемых в инверсионной вольтамперометрии;

- обработка катионообменной смолой, применяемая для очистки воды и водных растворов.

7.2 Стандартные образцы и образцы сравнения

Для градуировки используют стандартные образцы, о которых имеется информация о прослеживаемости их происхождения. Образцы сравнения, используемые для целей внутреннего контроля, должны иметь характеристики, значения которых по возможности прослеживаются к стандартным образцам [4].

7.3 Требования к стеклянной лабораторной посуде и прочему оборудованию

7.3.1 Специальные требования к химическому составу материалов оборудования

Лабораторная посуда из легкоплавкого стекла принципиально непригодна для использования при анализе следовых элементов. Это обусловлено как возможностью перехода определяемых химических элементов из стекла в анализируемый раствор, так и возможностью адсорбции аналита из анализируемого раствора на поверхности стекла.

В большинстве случаев взамен изделий из стекла (колб, мерных колб, стаканов, сосудов и тиглей) следует использовать кварцевую посуду или посуду из фторопластовых материалов (например, политетрафторэтилена (ПТФЭ), перфторалкоксикарбонов (ПФА)) или полиолефинов (например, полиэтилена и полипропилена). Контакт анализируемого раствора с указанными материалами не вызовет привнесения в него определяемых химических элементов при условии предварительной обработки таких емкостей разбавленной кислотой. Тем не менее, любую новую емкость следует предварительно испытать на предмет отсутствия влияния на концентрацию определяемого химического элемента в контактирующем с нею растворе. При повторном использовании таковых емкостей или при видимых царапинах на их внутренней поверхности следует принимать во внимание возможность адсорбции анализируемых элементов на стенках.

При проведении операций резания, измельчения и взвешивания проб следует применять специальное оборудование, например титановые и керамические ножи, фарфоровые или кварцевые шпатели, ножи, пинцеты и шпатели с фторопластовым покрытием, агатовые измельчители.

При минерализации проб при повышенном давлении следует использовать кварцевые или фторопластовые сосуды с крышками из таких же материалов.

7.3.2 Очистка посуды и приспособлений

При определении следовых элементов не достаточно проводить мойку лабораторной посуды и приспособлений в посудомоечной машине. Для этого предлагается следующая процедура.

Сильно загрязненную лабораторную посуду и другие приспособления промывают водопроводной водой, при необходимости удаления жира — обрабатывают раствором моющего средства. Остатки моющего средства смывают водопроводной водой, после чего очищаемые приспособления помещают в пластиковый контейнер, заполненный смесью концентрированной азотной кислоты с водой в соотношении 1:9 по объему, соответственно, и оставляют на ночь. После этого посуду и приспособления перед использованием тщательно промывают очищенной водой (см. 7.1). Лабораторную посуду и приспособления, не планируемые для немедленного после очистки использования, высушивают и хранят в условиях, обеспечивающих отсутствие пыли (например, высушивание в вакуум-сушильном шкафу и хранение в надежно закрытых контейнерах). Одноразовые пластиковые изделия, обычно не подлежащие мойке, перед использованием ополаскивают кислотой или проводят испытания каждой новой их партии на предмет возможности привнесения в пробу определяемых химических элементов.

7.4 Требования к приборам и лабораторному оборудованию

Измерительные приборы по возможности должны быть установлены в помещениях, где не проводятся работы по подготовке проб и их минерализации.

Поскольку лабораторное оборудование в процессе эксплуатации само может выделять определяемые химические элементы, следует принимать во внимание возможное влияние на результат анализа операций его технического обслуживания и ремонта.

При использовании муфельных печей возможно привнесение в пробу определяемых химических элементов вместе с пылью, накапливающейся при вентилировании печи на кварцевой облицовке ее внутренней поверхности или кварцевых вставках. Во избежание этого печи следует регулярно разогревать до температуры выше обычной рабочей температуры (например, на несколько сотен градусов выше максимальной температуры, определенной методикой озоления проб).

Микроволновые печи следует регулярно тестировать по мощности излучения. Если измеренная мощность излучения не соответствует значению, указанному в спецификации, то соответствующим образом перенастраивают программу, управляющую работой печи. Процедуру градуировки мощности излучения в упрощенном виде проводят следующим образом:

- в пластиковый стакан помещают 1,000 кг воды при комнатной температуре;
- измеряют температуру воды (T_b);
- помещают стакан с водой в печь и проводят нагрев при максимальной мощности в течение 120 с;
- вынимают стакан из печи, перемешивают воду и измеряют ее температуру (T_a);
- рассчитывают величину мощности излучения P, в ваттах, по формуле

$$P = 35(T_a - T_b) \quad (3)$$

7.5 Требования к лабораторным помещениям

В лаборатории по возможности стараются не использовать объекты и установки, полностью или частично состоящие из металлов, следовые количества которых предполагается определять.

В помещениях, где проводится анализ следовых элементов, следует избегать использования реактивов и прочих веществ, применяемых при определении других показателей или при уборке помещений, если эти вещества содержат существенные количества определяемых химических элементов.

Воздух, поступающий в лабораторию, должен быть чистым насколько это возможно (с минимальным содержанием пыли). По возможности используют приточную и вытяжную вентиляцию, которые должны обеспечивать полное удаление пыли или ее достаточно низкое содержание.

Периодически следует контролировать содержание определяемых химических элементов в пыли, образующейся на полах, сидениях, стенах, подоконниках и внутренней поверхности муфельных печей. При обнаружении присутствия в пыли таковых химических элементов принимают меры по ее ликвидации и предотвращению ее появления.

8 Обеспечение качества измерений в лаборатории

8.1 Общие положения

Лаборатория должна демонстрировать, что ее деятельность находится под внутренним контролем и осуществляется на должном профессиональном уровне.

8.2 Проверка квалификации лабораторий

Лаборатории, занимающиеся официальным контролем пищевых продуктов, должны принимать участие в процедурах проверки квалификации лабораторий (межлабораторных испытаниях), проводимых в соответствии с [3]. Требуемое число таких процедур, проводимых как на национальном, так и на международном уровне, регламентировано в [3].

8.3 Внутренний контроль качества измерений в лаборатории

Лаборатории, занимающиеся официальным контролем пищевых продуктов, должны быть в состоянии демонстрировать наличие в их системе качества процедур внутреннего контроля, примеры которых приведены в [4] и ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025.

Образцы сравнения и стандартные образцы по 3.17 и 3.18 испытывают в общем потоке проб точно таким же образом, как и прочие пробы. Содержание аналита в образце сравнения должно соответствовать данной конкретной задаче и характеризоваться аттестованным либо приписанным к данному образцу значением. Образцы сравнения рассматриваются как разновидность аналитических проб, поэтому они должны быть представительны по величине.

Внутренний контроль качества измерений в лаборатории целесообразно проводить с использованием контрольных карт, что позволяет распознавать устойчивую систематическую погрешность и

случайные колебания результатов. Устойчивая систематическая погрешность проявляется в виде статистически значимого отклонения среднего значения контролируемого показателя (центральной линии на контрольной карте) от приписанного или аттестованного значения. Превышение естественных колебаний результатов идентифицируют с использованием значения стандартного отклонения, характерного для данной системы в состоянии статистической управляемости. На основании величины стандартного отклонения устанавливают границы регулирования и предупреждающие границы, с помощью которых принимается решение о принятии или отклонении результата испытания.

Холостые растворы по 3.19 используют в следующих целях:

a) для оценки результатов измерений, получаемых в течение длительного срока.

Для этой цели требуется проведение большого числа холостых опытов (более 20), по результатам которых рассчитывают среднее значение массовой концентрации аналита в холостых растворах и ее стандартное отклонение. Среднее значение может быть использовано для корректировки результатов испытаний аналитических проб с учетом количества определяемого химического элемента, привнесенного в них в ходе испытания, а стандартное отклонение — для установления предела обнаружения. Значения обоих параметров следует регулярно перепроверять, проводя новые холостые опыты, с целью адекватного представления ситуации в лаборатории.

b) для оценки результатов испытаний серии аналитических проб.

При испытании каждой серии аналитических проб параллельно следует проводить достаточное количество холостых опытов. По результатам холостых опытов судят о возможности случайного привнесения в аналитическую пробу определяемых химических элементов извне в количестве, способном повлиять на результат ее испытания. Если концентрация аналита в холостых растворах оказывается существенной в этом аспекте, следует рассмотреть вопрос о забраковании результатов испытаний всей серии проб.

9 Представление результатов

Результат испытания целесообразно представлять в тех же единицах измерений, что и установленный норматив содержания данного химического элемента в анализируемом объекте.

Для некоторых пищевых продуктов часто требуется выражать результат испытания в виде массовой доли химического элемента в расчете на сухое вещество продукта. В этом случае результат испытания должен сопровождаться информацией о содержании влаги в анализируемой пробе, а также использованной методике определения влаги.

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать всю необходимую информацию в соответствии с ИСО/МЭК 17025.

Приложение Д
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица Д.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 5725-1—1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
ИСО 5725-2—1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
ИСО/МЭК 17025	IDT	ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты.		

Библиография

ИСО/МЭК 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

[1] Council Directive 85/591/EEC of 20 December 1985, concerning the introduction of commonly methods of sampling and analysis for the monitoring of foodstuffs intended for human consumption, O.J. EC, 1985, Nr. L 372, p. 50—52

[2] Horwitz W., Evaluation of analytical methods for regulation of foods and drugs. Analytical Chemistry, 1982, 54, p. 67—76

[3] International harmonised protocol for proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. Pure Applied Chemistry, 1993, 65, p. 2123-2144 (Also published in Journal of AOAC International, 76:926)

[4] International harmonised guidelines for internal quality control in analytical laboratories. Pure Applied Chemistry, 1995, 67, p. 649—666

[5] Council of Europe, 1994. Lead, cadmium and mercury in food: assessment of dietary intake and summary of heavy metals limits in foodstuffs, p. 59

[6] Procedural Manual of Codex Alimentarius Commission, FAO, 1997

[7] FAO/WHO. Criteria for evaluating acceptable methods of analysis for Codex purposes. CX/MAS 95/3

[8] IUPAC/ISO/AOAC, Protocol for the design, conduct and interpretation of collaborative studies. Pure Applied Chemistry, 1995, 67, p. 331—343

[9] Commission Decision 90/515/EEC of 18 October 1990 laying down the reference methods for detecting residues of heavy metals and arsenic. O.J. EC, 1990, Nr L 286, p. 33

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

Ключевые слова: пищевые продукты, определение следовых элементов, критерии эффективности методик, требования к подготовке проб, требования к приборам, оборудованию, реактивам

Редактор *М.Е. Никулина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Ю.М. Прокофьева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 25.07.2011. Подписано в печать 09.08.2011. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,45. Тираж 191 экз. Зак. 714.

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