

DIN EN 13806-1



ICS 67.050

Entwurf

Einsprüche bis 2023-08-09

Vorgesehen mit
E DIN EN 13806-2:2023-07 und
E DIN EN 13806-3:2023-07
als Ersatz für
DIN EN 13806:2002-11

**Lebensmittel –
Bestimmung von Elementspuren –
Teil 1: Bestimmung von Quecksilber mit
Atomabsorptionsspektrometrie-(AAS-)Kaltdampftechnik nach
Druckaufschluss;
Deutsche und Englische Fassung prEN 13806-1:2023**

Foodstuffs –

Determination of trace elements –

Part 1: Determination of mercury by cold-vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS)
after pressure digestion;

German and English version prEN 13806-1:2023

Produits alimentaires –

Dosage des éléments-traces –

Partie 1: Dosage du mercure par spectrométrie d'absorption atomique par génération de
vapeurs froides après digestion sous pression;

Version allemande et anglaise prEN 13806-1:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-06-09 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 39 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13806-1:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik – Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-01-09 AA „Elemente und ihre Verbindungen“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 13806:2002-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) das Dokument wurde in drei separate Teile aufgeteilt: EN 13806-1 über die AAS-Kaltdampftechnik, EN 13806-2 die AFS-Kaltdampftechnik und EN 13806-3 die AAS-Festproben-Technik;
- b) vollständige technische Überarbeitung, um die technische Umsetzung auf den neuesten Stand der Technik zu bringen;
- c) Stabilisierung der Aufschlusslösung;
- d) Aktualisierung der statistischen Daten durch neue Gemeinschaftsstudie;
- e) vollständige redaktionelle Überarbeitung.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

– *Entwurf* –

E DIN EN 13806-1:2023-07

– Leerseite –

Lebensmittel – Bestimmung von Elementspuren – Teil 1: Bestimmung von Quecksilber mit Atomabsorptionsspektrometrie-(AAS-)Kaltdampftechnik nach Druckaufschluss

Foodstuffs – Determination of trace elements – Part 1: Determination of mercury by cold-vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS) after pressure digestion

Produits alimentaires – Dosage des éléments-traces – Partie 1: Dosage du mercure par spectrométrie d'absorption atomique par génération de vapeurs froides après digestion sous pression

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Reagenzien	6
6 Geräte	8
7 Probenahme	9
8 Durchführung	9
8.1 Aufschluss und Stabilisierung	9
8.2 Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie	9
8.2.1 Spektrometer-Einstellungen	9
8.2.2 Bestimmung mittels Kaltdampf-AAS	10
8.3 Qualitätskontrolle	10
9 Auswertung	11
9.1 Berechnung	11
9.2 Bestimmungsgrenze	11
9.3 Präzision	12
9.4 Vergleichpräzision	13
9.5 Richtigkeit	13
10 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) Präzisionsdaten	14
Anhang B (normativ) Alternative Stabilisierungsreagenzien und kurzzeitige Stabilisierung	16
B.1 Alternative Stabilisierungsreagenzien	16
B.1.1 Allgemeines	16
B.1.2 Stabilisierung mit Kaliumbromid-/Kaliumbromatreagenz	16
B.1.3 Stabilisierung mit konzentrierter Schwefelsäure ($\omega = 96\%$)	16
B.1.4 Stabilisierung mit Kaliumdichromatlösung, mit einer Konzentration von $\rho = 5\text{ g/l}$	16
B.2 Kurzzeitige Stabilisierung mit Kaliumpermanganatlösung bei Messungen	16
Literaturhinweise	17

Tabellen

Tabelle 1 — Beispiel für die Herstellung von Hg-Standardlösungen in 100-ml-Messkolben	7
Tabelle 2 — Beispiel für die Herstellung der Hg-Kalibrierlösungen und Nullwertlösung in 100-ml-Messkolben	8
Tabelle A.1 — Validierungsdaten	15

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13806-1:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik – Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 13806:2002 ersetzen.

Im Vergleich zur Vorgängerausgabe wurden folgende technische Änderungen vorgenommen:

- das Dokument wurde in drei getrennte Teile aufgeteilt: EN 13806-1 behandelt die AAS-Kaltdampftechnik, EN 13806-2¹ die AFS-Kaltdampftechnik und EN 13806-3² die AAS-Technik für feste Proben;
- vollständige technische Überarbeitung, um die technische Ausführung auf den Stand der aktuellen Technologie zu bringen;
- Stabilisierung der Aufschlusslösung;
- Aktualisierung der statistischen Daten durch den neuen Ringversuch;
- umfassende redaktionelle Überarbeitung.

Dieses Dokument wurde von der Arbeitsgruppe „Elementanalytik“ des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) gemäß § 64 des Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuchs erarbeitet.

1 In Vorbereitung. Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: prEN 13806-2:2023.

2 In Vorbereitung. Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: prEN 13806-3:2023.

Einleitung

Dieses Dokument wurde parallel zu EN 13806-2:—¹ [1] und EN 13806-3:—² [2] erarbeitet. Alle drei Verfahren wurden parallel in Ringversuchen mit demselben Anwendungsbereich validiert. Sie sind in Bezug auf ihre Leistung statistisch vergleichbar. Dies ermöglicht es den Anwendern dieser Dokumente, je nach Untersuchungszweck das am besten geeignete/verfügbare Verfahren auszuwählen. Die statistischen Kenngrößen dieser Normen sind in den jeweiligen Dokumenten dargestellt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamtquecksilbers in Lebensmitteln mit Atomabsorptionsspektrometrie-(AAS-)Kaltdampftechnik nach Druckaufschluss fest.

Dieses Verfahren wurde in einem Ringversuch geprüft, der in Verbindung mit dem Druckaufschlussverfahren aus EN 13805 an sieben verschiedenen Materialien mit einem Quecksilbergehalt im Bereich von 0,005 mg/kg bis 5,06 mg/kg durchgeführt wurde, und wurde für den Bereich von 0,015 mg/kg bis 5,06 mg/kg erfolgreich validiert.

Die folgenden Lebensmittel wurden analysiert:

- Seelachs (getrocknet);
- Staudensellerie (getrocknet);
- Weizennudelpulver;
- Wildpilze (getrocknet);
- Schweineleber (getrocknet);
- Kakaopulver;
- Thunfisch (getrocknet).

Die untere Grenze der Anwendbarkeit des Verfahrens variiert in Abhängigkeit von der Lebensmittelmatrix und vom Wassergehalt des Lebensmittels. Sie ist laborspezifisch und wird bei der Ermittlung der Bestimmungsgrenze durch das Labor festgelegt (siehe 9.2).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 13804:2013, *Lebensmittel — Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen — Allgemeines und spezielle Festlegungen*

EN 13805:2014, *Lebensmittel — Bestimmung von Elementspuren — Druckaufschluss*

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

4 Kurzbeschreibung

Der Quecksilbergehalt (Hg) wird mittels der AAS-Kaltdampftechnik in einer Prüflösung, die mithilfe des in EN 13805:2014 beschriebenen Druckaufschlussverfahrens hergestellt wird, bestimmt.

Die Prüflösung wird in das Reaktionsgefäß des Quecksilber-Analysegeräts überführt, wo die oxidierten Formen des Quecksilbers mithilfe von zweiwertigem Zinn oder Natriumborhydrid zu elementarem Quecksilber reduziert werden. Das elementare Quecksilber wird dann mithilfe eines Trägergasstroms in die Küvette des AAS-Gerätes gespült. Die Absorption an der Quecksilberlinie von 253,7 nm wird zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration verwendet. Im Falle sehr geringer Mengen an Quecksilber in der Prüflösung wird empfohlen, vor der Bestimmung eine Technik zu verwenden, mit der das ausgetriebene Quecksilber auf einem Gold-/Platinnetz konzentriert werden kann (Amalgamtechnik).

Unter dem Gesamtgehalt an Quecksilber wird der nach dem hier beschriebenen Verfahren ermittelte Gehalt verstanden. Er wird, je nach Art der Probe, in mg/kg bzw. mg/l ausgedrückt.

WARNUNG 1 — Die Anwendung dieses Verfahrens kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Tätigkeiten und Geräte bedingen. Jedoch kann die Beschreibung des Verfahrens nicht alle potentiell mit seiner Anwendung verbundenen Gefahren aufführen. Jeder Anwender des Verfahrens ist dafür verantwortlich, die entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen zu treffen und die geltenden Vorschriften einzuhalten.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Soweit nicht anders angegeben, ist unter „Lösung“ eine wässrige Lösung zu verstehen.

Der Gehalt an Quecksilber in den verwendeten Chemikalien und dem Wasser muss hinreichend gering sein, um die Ergebnisse nicht zu beeinflussen.

5.2 Salzsäure, $\omega = 30\%$ bis 37% .

5.3 Salpetersäure, $\omega = 65\%$ bis 69% .

5.4 Verdünnte Salpetersäure.

Salpetersäure (5.3) + Wasser, $V_1 + V_2$, ungefähr 1 + 9.

5.5 Reduktionsmittel.

5.5.1 Allgemeines

Zur Reduktion der oxidierten Formen des Quecksilbers zu elementarem Quecksilber (Hg^0) können Zinn(II)-chlorid oder Natriumborhydrid verwendet werden. Die abwechselnde Verwendung beider Reagenzien wird jedoch nicht empfohlen. Die Massenkonzentrationen der Reduktionsmittellösungen können je nach System variieren. Die entsprechenden Angaben des Geräteherstellers sind zu befolgen.

5.5.2 Zinn(II)-chloridlösung, z. B. $\rho = 100\text{ g/l}$.

In einem 500-ml-Messkolben werden 50 g Zinn(II)-chlorid, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in etwa 100 ml Salzsäure (5.2) gelöst, und es wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Die Lösung muss vor der Verwendung frisch hergestellt werden.

ANMERKUNG 1 Die erforderliche Konzentration des Zinn(II)-chlorids hängt vom Analysesystem und von der Konzentration der Salpetersäure in der Prüflösung ab. Zu geringe Konzentrationen an Zinn(II)-chlorid könnten zu unzureichenden Wiederfindungsraten führen.

ANMERKUNG 2 Zinn(II)-chlorid zerfällt schnell, was an einem hellgelben Niederschlag von Zinn(IV)-oxid sichtbar wird. Bei höheren Konzentrationen an Zinn(II)-chlorid tritt ein solcher Niederschlag häufiger auf.

ANMERKUNG 3 Falls erforderlich, kann die Zinn(II)-chlorid-Lösung mit Argongas gespült werden, um jegliche möglichen Spuren von Quecksilber zu entfernen.

5.5.3 Natriumborhydridlösung, z. B. mit einer Konzentration von $\rho = 3$ g/l.

In einem 500-ml-Messkolben werden 1,5 g Natriumborhydrid zusammen mit 0,5 g Natriumhydroxidpellets in Wasser gelöst, und es wird bis zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösung muss vor der Verwendung frisch hergestellt und gefiltert werden.

WARNUNG — Es ist unbedingt notwendig, die Sicherheitsbestimmungen beim Arbeiten mit Natriumborhydrid zu beachten. In Kombination mit Säuren bildet Natriumborhydrid Wasserstoff. Dies kann zu einer explosiven Mischung von Luft und Wasserstoff führen. Es muss eine Abzugshaube zur Verfügung stehen.

5.6 Trägerlösung

Als Trägerlösung wird verdünnte Salzsäure (hergestellt nach 5.2, z. B. $\omega = 3$ %) verwendet.

Die Massenkonzentration der Trägerlösung kann je nach Gerät variieren. Die jeweiligen Angaben des Geräteherstellers sind zu beachten.

5.7 Stabilisierung

Die Standard-, Kalibrier-, Nullwert- und Probenaufschlusslösungen werden mit Salzsäure (5.2) stabilisiert. In Bezug auf die Salzsäure wird empfohlen, eine ausreichende Konzentration zu verwenden. In der Validierungsstudie wurde der Massenanteil von etwa 1 % in der Lösung angepasst. Ein Beispiel findet sich in Tabelle 1 und Tabelle 2.

Alternativ dürfen auch andere Stabilisierungsreagenzien verwendet werden (siehe Anhang B).

5.8 Quecksilber-Stammlösung, mit einer Konzentration von $\rho = 1\,000$ mg/l.

Die Stammlösung ist im Handel erhältlich. Es wird empfohlen, zertifizierte Stammlösungen zu verwenden.

5.9 Quecksilber-Standardlösung

Die Standardlösungen werden aus der Stammlösung (5.8) in mehreren Verdünnungsstufen hergestellt.

Zu diesem Zweck werden etwa 20 ml Wasser in einen 100-ml-Messkolben gefüllt, die erforderliche Menge Stabilisierungsreagenz (5.7) wird hinzugefügt, und es wird gemischt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wird die Stammlösung (5.7) oder die Standardlösung (siehe Tabelle 1) in den Kolben hinzugefügt, und es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die Standardlösungen sind mindestens einen Monat stabil.

Tabelle 1 — Beispiel für die Herstellung von Hg-Standardlösungen in 100-ml-Messkolben

Standardlösung [Hg-Konzentration]	Stabilisierung	Ausgangslösung	Mit Wasser auffüllen bis zur Marke von
Standardlösung 1 [10 mg/l]	3 ml Salzsäure (5.2)	1 ml Hg-Stammlösung (5.8)	100 ml
Standardlösung 2 [0,1 mg/l]	3 ml Salzsäure (5.2)	1 ml Standardlösung 1	100 ml

5.10 Nullwertlösung

Etwa 20 ml Wasser werden in einen 100-ml-Messkolben gefüllt, die erforderlichen Mengen Stabilisierungs- und Aufschlussreagenz [z. B. 3 ml Salzsäure (5.2) und 10 ml Salpetersäure (5.3)] werden hinzugefügt, es wird gemischt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die Nullwertlösung wird als Kalibrier-Blindlösung verwendet (siehe Tabelle 2), und im Fall von übermäßigen Konzentrationen in den Proben kann sie für weitere Verdünnungen der Aufschlusslösungen verwendet werden.

5.11 Kalibrierlösungen

Die Säurekonzentrationen in den Kalibrierlösungen und in der Nullwertlösung müssen der Säurekonzentration in der Prüflösung entsprechen. Auch bei höheren Konzentrationen sind Quecksilberkalibrierlösungen nicht lange stabil und müssen daher an jedem Arbeitstag frisch hergestellt werden. Wenn möglich, werden die Konzentrationen der Kalibrierlösungen so ausgewählt, dass der lineare Bereich der Kalibrierfunktion nicht überschritten wird. Es wird empfohlen, mindestens drei Kalibrierlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen zu verwenden (siehe Beispiele in Tabelle 2).

Zu diesem Zweck werden etwa 20 ml Wasser in einen 100-ml-Messkolben gefüllt, die erforderlichen Mengen Stabilisierungs- und Aufschlussreagenz nach Tabelle 2 werden hinzugefügt, und es wird gemischt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wird die Standardlösung 2 nach Tabelle 2 in den Kolben hinzugefügt, und es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Tabelle 2 — Beispiel für die Herstellung der Hg-Kalibrierlösungen und Nullwertlösung in 100-ml-Messkolben

Nullwertlösung/Kalibrierlösung [Hg-Konzentration]	Stabilisierungs- + Aufschluss-säuren^a	Standardlösung 2 0,1 mg/l (5.8)	Mit Wasser auffüllen bis zur Marke von
Nullwertlösung	3 ml Salzsäure (5.1) + 10 ml Salpetersäure (5.2)		100 ml
Kalibrierlösung 1 [0,5 µg/l]	3 ml Salzsäure (5.1) + 10 ml Salpetersäure (5.2)	0,5 ml	100 ml
Kalibrierlösung 2 [1,0 µg/l]	3 ml Salzsäure (5.1) + 10 ml Salpetersäure (5.2)	1,0 ml	100 ml
Kalibrierlösung 3 [2,0 µg/l]	3 ml Salzsäure (5.1) + 10 ml Salpetersäure (5.2)	2,0 ml	100 ml
^a Die Konzentrationen der Stabilisierungs- und Aufschlussäuren in den Kalibrierlösungen und in der Nullwertlösung müssen den Konzentrationen in der Prüflösung entsprechen und müssen entsprechend angepasst werden.			

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Alle Geräte und Laborutensilien, die direkt mit der Probe und den eingesetzten Lösungen in Berührung kommen, müssen zur Minimierung von Kontaminationen vorsichtig nach EN 13804:2013 vorbehandelt/gereinigt werden.

Für die Reinigung werden insbesondere die folgenden Schritte empfohlen: Abspülen mit Leitungswasser, Behandlung mit Spülmittellösung, erneutes Abspülen mit Leitungswasser und Einlegen über Nacht oder länger