

DIN EN 17266

ICS 67.120.30

Einsprüche bis 2018-08-29

Entwurf

**Lebensmittel –
Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen –
Bestimmung von Organoquecksilber in Fisch- und Meeresfrüchten mit
Feststoffquecksilberbestimmung;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17266:2018**

Foodstuffs –

Determination of elements and their chemical species –

Determination of organomercury in seafood by elemental mercury analysis;

German and English version prEN 17266:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-06-29 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, 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 30 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17266:2018) 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 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 internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2:1994 siehe DIN ISO 5725-2:2002-12

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2:2002-12, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)*

**Lebensmittel — Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen —
Bestimmung von Organoquecksilber in Fisch- und Meeresfrüchten mit
Feststoffquecksilberbestimmung**

*Foodstuffs — Determination of elements and their chemical species — Determination of organomercury in seafood
by elemental mercury analysis*

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9d

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Reagenzien	5
5.12 Quecksilber-Stammlösungen	5
5.12.1 Stammlösung 1 ($\rho = 10 \text{ mg/l Hg}$)	5
5.12.2 Stammlösung 2 ($\rho = 500 \text{ µg/l Hg}$)	6
5.13 Kalibrierlösungen	6
5.13.1 Quecksilber-Kalibrierlösungen	6
5.13.2 Blindwertlösung für die Kalibrierung	6
5.14 Interne Qualitätskontrolllösungen	7
5.14.1 Allgemeines	7
5.14.2 Qualitätskontrolllösung 1 (QC1), ($\rho = 50 \text{ µg/l Hg}$)	7
5.14.3 Qualitätskontrolllösung 2 (QC2), ($\rho = 1 \text{ µg/l Hg}$)	7
5.15 Aufstocklösungen	7
5.15.1 Aufstocklösung 1 ($\rho = 76,7 \text{ mg/l}$, ausgedrückt als Hg)	7
5.15.2 Aufstocklösung 2 ($\rho = 0,96 \text{ mg/l}$, ausgedrückt als Hg)	7
6 Prüfeinrichtung und Geräte	7
7 Durchführung	8
7.1 Probenvorbereitung	8
7.2 Reagenzienblindwertlösung	8
7.3 Bestimmung mit einem Quecksilber-Elementaranalysator	8
7.4 Geräteparameter	9
7.5 Analysesequenz	9
8 Qualitätskontrolle	9
8.1 Wiederfindungsrate	9
8.2 Überprüfung der Geräte	11
8.3 Kalibrierkurve	11
8.4 Abwesenheit von Kontamination	11
9 Auswertung	11
9.1 Berechnung	11
9.2 Angabe der Ergebnisse	11
10 Genauigkeit	12
10.1 Allgemeines	12
10.2 Wiederholpräzision	12
10.3 Vergleichpräzision	12
11 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Präzisionsdaten	13
Literaturhinweise	14

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17266:2018) 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.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung von Organoquecksilber in Meeresfrüchten/Fischereierzeugnissen durch Elementaranalyse von Quecksilber fest. Das Verfahren wurde in einem Ringversuch mit einem Arbeitsbereich von 0,013 mg/kg bis 5,12 mg/kg (HORRAT-Werte < 2) in Meeresfrüchten/Fischereierzeugnissen [1], [2] erfolgreich validiert. Die Bestimmungsgrenze liegt bei etwa 0,010 mg/kg Organoquecksilber (bezogen auf das Trockengewicht, ausgedrückt als Quecksilber) [3], [4].

Andere organische Quecksilberarten als Monomethylquecksilber werden ebenfalls extrahiert und somit mit diesem Verfahren bestimmt. Bei Meeresfrüchten/Fischereierzeugnissen ist der Beitrag anderer organischer Quecksilberarten als Monomethylquecksilber jedoch vernachlässigbar.

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, *Lebensmittel — Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen — Allgemeines und spezielle Festlegungen*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfungen (ISO 3696)*

3 Begriffe

Es werden keine Begriffe in diesem Dokument angegeben.

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

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

4 Kurzbeschreibung

Organoquecksilber in Meeresfrüchten/Fischereierzeugnissen wird durch doppelte Flüssig-Flüssig-Extraktion zunächst mit einem organischen Lösungsmittel (Toluol) und anschließend mit einer L-Cystein-Lösung von der Matrix getrennt und mit dem Quecksilber-Elementaranalysator nachgewiesen und bestimmt [3], [4].

Der Quecksilber-Elementaranalysator, der auch als automatischer oder direkter Quecksilber-Analysator bezeichnet wird, ist ein Einzweck-Atomabsorptions-Spektrophotometer zur Quecksilberbestimmung. Die Bestimmung von Quecksilber mit einem Quecksilber-Elementaranalysator basiert auf der Probentrocknung und der anschließenden thermischen Zersetzung, gefolgt von der elektrothermischen Atomisierung von Quecksilber. Ein Gold-Amalgamator fängt das Quecksilber selektiv aus dem Strom der Zersetzungsprodukte ein und konzentriert es vor. Schließlich wird das eingefangene Quecksilber thermisch freigesetzt und durch Atomabsorption bei 253,7 nm nachgewiesen. Die Ergebnisse für Organoquecksilber werden in mg/kg als Quecksilber ausgedrückt.

Die Probenlösung kann mit alternativen Bestimmungstechniken nachgewiesen werden, vorausgesetzt, dass die Äquivalenz der Verfahrensleistung nachgewiesen ist.

5 Reagenzien

Die Massenkonzentration von Quecksilber in den verwendeten Reagenzien und dem Wasser muss hinreichend gering sein, um die Ergebnisse nicht zu beeinflussen. Alle Reagenzien müssen analysenrein sein, d. h. pro analysi (p. a.) oder ähnlich, sofern keine anderslautenden Festlegungen bestehen.

Wasser der Klasse 2 nach EN ISO 3696 wird verwendet.

5.1 Salpetersäure, mindestens $w = 65\%$ ¹⁾, Dichte etwa 1,4 g/ml

5.2 Salzsäure, mindestens $w = 32\%$, p. a., $\rho = 1,18$ g/ml²⁾

5.3 Verdünnte Salzsäurelösung, gleiche Volumina Salzsäure (5.2) und Wasser mischen.

5.4 Bromwasserstoffsäure, $w = 47\%$, p. a., $\rho = 1,47$ g/ml

5.5 Toluol, p. a.

5.6 L-Cysteinmonohydrat-Hydrochlorid, Reinheit nach Ph. Eur. oder USP³⁾

5.7 Natriumsulfat, wasserfrei, p. a.

5.8 Natriumacetat, wasserfrei

5.9 L-Cysteinlösung, $\rho = 1$ g/100 ml

1,0 g L-Cysteinmonohydrat-Hydrochlorid, 1,25 g Natriumsulfat (5,7) und 0,8 g Natriumacetat (5,8) werden in ein 100-ml-Becherglas eingewogen (6.3). Etwa 75 ml Wasser werden hinzugefügt und es wird bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Diese Lösung wird vollständig in einen 100-ml-Messkolben gegeben und das Volumen wird mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung kann 1 Tag bei Raumtemperatur gelagert werden. Andere Herstellungsmengen dürfen verwendet werden, solange die Mengenverhältnisse beibehalten werden.

Die Massenkonzentration von Quecksilber in der L-Cystein-Lösung sollte so niedrig wie möglich sein. Die Reinheit dieser Lösung sollte so sein, dass die Reaktion für Quecksilber weniger als die Hälfte der Reaktion der Quecksilber-Standardlösung mit 1 µg/l (Kalibrierlösung 9, siehe 5.13.1) beträgt.

5.10 Quecksilber-Bezugslösung mit 1 000 mg/l Hg

5.11 Monomethylquecksilber-(MMHg-)Chlorid, Reinheit von mindestens 95 %

5.12 Quecksilber-Stammlösungen

5.12.1 Stammlösung 1 ($\rho = 10$ mg/l Hg)

1,00 ml handelsübliche Quecksilber-Bezugslösung 1 000 mg/l Hg (5.10) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert; 2 ml verdünnte Salzsäurelösung (5.3) werden zugegeben und das Volumen wird mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung ist in einem Glasbehälter im Kühlschrank bei ungefähr 2 °C bis 10 °C für 6 Monate haltbar.

1) w = Massenanteil.

2) ρ = Massenkonzentration.

3) Ph. Eur. = Europäisches Arzneibuch; USP = United States Pharmacopoeia (Arzneibuch der Vereinigten Staaten).

5.12.2 Stammlösung 2 ($\rho = 500 \mu\text{g/l Hg}$)

2,50 ml Stammlösung 1 (5.12.1) werden in einen 50-ml-Messkolben pipettiert, 1 ml verdünnte Salzsäurelösung (5.3) wird zugegeben und das Volumen wird mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung ist in einem Glasbehälter im Kühlschrank bei ungefähr 2 °C bis 10 °C für 2 Monate haltbar.

5.13 Kalibrierlösungen

5.13.1 Quecksilber-Kalibrierlösungen

Aufgrund der sehr stabilen Reaktion der Quecksilber-Elementaranalysatoren muss nicht für jede Analysesequenz neu kalibriert werden. Die Kalibrierung ist normalerweise für mindestens 1 Jahr stabil. Aus diesem Grund wird jede Gerätekalibrierung für diesen Zeitraum beibehalten, solange die Qualitätskontrollen für jede Sequenz zufriedenstellend sind. Wenn jedoch der Gold-Amalgamator oder das Katalysatorrohr gewechselt wird, kann sich die Reaktion ändern und eine neue Kalibrierung ist erforderlich. In einem solchen Fall werden 500 μl von jeder Kalibrierlösung (von Blindprobe bis 100 $\mu\text{g/l Hg}$) analysiert. Zur Auswahl der entsprechenden Standardlösungen für jede Kalibrierkurve siehe 6.4; zu Annahmekriterien bezüglich der Kalibrierkurve siehe 7.3.

Die Kalibrierstandardlösungen werden je nach verwendeter Zelle, d. h. je nach erwartetem Konzentrationsniveau der Probe, gewählt. Dies ist ausführlich in 6.4 beschrieben.

Für jede Kalibrierung werden alle Kalibrierstandardlösungen frisch hergestellt. Andere Herstellungsmengen sind geeignet, solange die nachstehend beschriebenen Mengenverhältnisse beibehalten werden.

Kalibrierstandardlösungen werden entweder aus der Stammlösung 2 (5.12.2) oder der Kalibrierlösung 3 (siehe Tabelle 1) hergestellt, in einen 50-ml-Messkolben gegeben und mit L-Cystein-Lösung (5.9) nach dem Schema in Tabelle 1 bis zur Marke aufgefüllt.

Tabelle 1 — Beispiel für Quecksilber-Kalibrierstandardlösungen

Kalibrierstandardlösung Nr.	Anfangslösung	Menge der Anfangslösung ml	Endgültige Hg-Konzentration (ρ) $\mu\text{g/l}$
1	Stammlösung 2 (5.12.2)	10	100
2	Stammlösung 2 (5.12.2)	7,5	75
3	Stammlösung 2 (5.12.2)	5,0	50
4	Stammlösung 2 (5.12.2)	2,5	25
5	Stammlösung 2 (5.12.2)	1,5	15
6	Stammlösung 2 (5.12.2)	1,0	10
7	Stammlösung 2 (5.12.2)	0,5	5,0
8	Kalibrierlösung Nr. 3	2,5	2,5
9	Kalibrierlösung Nr. 3	1,0	1,0

5.13.2 Blindwertlösung für die Kalibrierung

1%ige (w/v) L-Cystein-Lösung (5.9) wird als Blindprobe (Niveau 0) für die Gerätekalibrierung verwendet.

5.14 Interne Qualitätskontrolllösungen

5.14.1 Allgemeines

Da die Reaktion von Quecksilber-Elementaranalysatoren sehr stabil ist, muss das Gerät nicht für jede Analysesequenz neu kalibriert werden. Einige Kontrolllösungen werden jedoch verwendet, um die Gültigkeit der letzten Kalibrierung sicherzustellen. Jede Kalibrierkurve muss mit einer externen Lösung verglichen werden, um die Fehlerfreiheit bei der Herstellung von Standard-Zwischenlösungen nachzuweisen.

Die Qualitätskontrolllösung 2 (QC2) stellt sicher, dass die Quantifizierung auch bei niedrigen Mengen korrekt ist. Die Qualitätskontrolllösung 1 (QC1) zeigt, dass die Reaktion bei hohen Konzentrationen stabil ist und keine unkontrollierten Drifts bestimmt werden, da die QC1 am Ende der Analysesequenz zugegeben wird.

Alternativ darf die Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials verwendet werden.

5.14.2 Qualitätskontrolllösung 1 (QC1), ($\rho = 50 \mu\text{g/l Hg}$)

5,0 ml Stammlösung 2 (5.12.2) werden in einen 50-ml-Messkolben pipettiert und das Volumen wird mit der L-Cystein-Lösung (5.9) aufgefüllt. Die Lösung wird für jede Analysesequenz frisch hergestellt.

Die folgenden alternativen Möglichkeiten zur Herstellung der QC1 sind als Beispiele aufgeführt:

- Die QC1 darf unter Verwendung von Zwischenlösungen hergestellt werden, die mit anderen als den für die Herstellung der Kalibrierstandardlösungen verwendeten Marken oder Chargen der handelsüblichen Bezugslösungen mit 1 000 mg/l Hg (5.10) hergestellt werden.
- Die QC1 darf aus einer MMHg-Standardlösung (5.11) hergestellt werden. In diesem Fall werden 2,7 ml Aufstocklösung 2 (5.15.2) in einen 50-ml-Messkolben pipettiert und das Volumen wird mit 1%iger (w/v) L-Cystein-Lösung aufgefüllt (5.9).

5.14.3 Qualitätskontrolllösung 2 (QC2), ($\rho = 1 \mu\text{g/l Hg}$)

1,0 ml QC1 (5.14.2) werden in einen 50-ml-Messkolben pipettiert und das Volumen wird mit der L-Cystein-Lösung (5.9) aufgefüllt. Die Lösung wird für jede Analysesequenz frisch hergestellt.

5.15 Aufstocklösungen

5.15.1 Aufstocklösung 1 ($\rho = 76,7 \text{ mg/l}$, ausgedrückt als Hg)

24 mg Monomethylquecksilberchlorid (5.11, unter Berücksichtigung der Reinheit für die Endkonzentration) werden in einen 250-ml-Meßkolben genau eingewogen und etwa 4 ml verdünnte Salzsäurelösung (5.3) und 200 ml Wasser werden hinzugefügt. Bis zur vollständigen Auflösung wird gründlich geschüttelt und das Volumen mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung ist in einem Glasbehälter in einem Kühlschrank (bei ungefähr 2 °C bis 10 °C) für 1 Jahr haltbar.

5.15.2 Aufstocklösung 2 ($\rho = 0,96 \text{ mg/l}$, ausgedrückt als Hg)

625 μl Aufstocklösung 1 (5.15.1) werden in einen 50-ml-Messkolben pipettiert, 1 ml verdünnte Salzsäurelösung (5.3) wird zugegeben und das Volumen wird mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung ist in einem Glasbehälter in einem Kühlschrank (bei ungefähr 2 °C bis 10 °C) für 3 Monate haltbar.

6 Prüfeinrichtung und Geräte

Alle Geräte und Laborgeräte, die direkt mit der Probe und den eingesetzten Lösungen in Berührung kommen, müssen nach EN 13804 gründlich vorbehandelt/gereinigt werden, um den Blindwert zu minimieren.