ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ EN 14084-2012

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ

**Определение следовых элементов.
Определение содержания свинца, кадмия, цинка, меди и железа методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) после микроволнового разложения**

ПРАДУКТЫ ХАРЧОВЫЯ

**Вызначэнне следавых элементаў.
Вызначэнне змяшчэння свінцу, кадмію, цынку, медзі і жалеза метадам атамна-абсарбцыйнай спектраметрыі (ААС) пасля мікрахвалевага раскладання**

(EN 14084:2003, IDT)

Издание официальное

БЗ 9-2011



Госстандарт

Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 664:543.421.064(083.74)(476) МКС 67.050 КП 06 IDT

Ключевые слова: продукты пищевые, определение, свинец, кадмий, цинк, медь, железо, атомно-абсорбционная спектрометрия, микроволновое разложение

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 28 мая 2012 г. № 26

3 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 14084:2003 Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion (Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение содержания свинца, кадмия, цинка, меди и железа с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) после микроволнового разложения).

Европейский стандарт разработан техническим комитетом по стандартизации CEN/TC 275 «Анализ пищевых продуктов. Горизонтальные методы» Европейского комитета по стандартизации (CEN).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры европейского стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и европейского стандарта, на который даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

В разделе «Нормативные ссылки» ссылка на европейский стандарт актуализирована.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2012

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

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения....1
2 Нормативные ссылки....1
3 Сущность метода....1
4 Реактивы....2
5 Аппаратура и оборудование....2
6 Методика....3
7 Вычисление....5
8 Точность результатов испытаний....5
9 Протокол испытаний....6
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных испытаний....8
Библиография....14

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ
Определение следовых элементов.
Определение содержания свинца, кадмия, цинка, меди и железа методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) после микроволнового разложения

ПРАДУКТЫ ХАРЧОВЫЯ
Вызначэнне следавых элементаў.
Вызначэнне змяшчэння свінцу, кадмію, цынку, медзі і жалеза метадам атамна-абсарбцыйнай спектраметрыі (ААС) пасля мікрахвалевага раскладання

Foodstuffs
Determination of trace elements.
Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron
by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion

Дата введения 2013-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания свинца, кадмия, цинка, меди и железа в пищевых продуктах с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) после микроволнового разложения.

Метод применяется для определения содержания следовых элементов в различных видах пищевых продуктов. Метод не применяется к маслам, жирам и другим продуктам с высоким содержанием жира.

Метод был успешно протестирован в ходе межлабораторного исследования, в котором участвовало 16 лабораторий [1]. Пищевые продукты, на которые распространялась валидация метода, включают смеси, зерновые продукты, рыбу, говядину, молоко и грибы.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

EN 13804:2002 Продукты пищевые. Определение микроэлементов. Критерии характеристик, общие оценки и подготовка образца

3 Сущность метода

Разложение пробы проводят в закрытых сосудах в микроволновой печи в смеси азотной кислоты и перекиси водорода. Полученный раствор разводят водой и содержание металлов определяют методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии или методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием графитовой печи.

Предупреждение – Применение настоящего стандарта связано с использованием опасных веществ, операций и оборудования. Настоящий стандарт не охватывает всех проблем безопасности, связанных с его применением. Ответственность за соблюдение техники безопасности и установление ограничений по применению стандарта несет пользователь настоящего стандарта.

Издание официальное

4 Реактивы

4.1 Общие положения

Концентрация следовых элементов в используемых реактивах и воде должна быть достаточно низкой, чтобы не сказаться на результатах определения.

4.2 Азотная кислота массовой долей не менее 65 %, плотностью ρ (HNO_3) ≈ 1,4 г/мл.

4.2.1 Азотная кислота, c ≈ 0,1 моль/л.

Разводят 7 мл концентрированной азотной кислоты (4.2) водой до 1000 мл.

4.2.2 Азотная кислота, c ≈ 3 моль/л.

Разводят 200 мл концентрированной азотной кислоты (4.2) водой до 1000 мл.

4.3 Перекись водорода массовой долей 30 %.

4.4 Стандартные растворы

Примечание – Стандартные растворы Pb, Cd, Zn, Cu и Fe можно приготовить из металлов или солей соответствующих металлов. Могут использоваться имеющиеся в продаже растворы стандартных образцов. Рекомендуется использовать сертифицированные стандартные растворы. Нижеуказанные способы приготовления стандартных растворов приведены в качестве примера.

4.4.1 Стандартный раствор свинца, 1000 мг/л.

Растворяют 1,000 г Pb в 7 мл азотной кислоты (4.2) в мерной колбе вместимостью 1000 мл и доводят до метки водой.

4.4.2 Стандартный раствор кадмия, 1000 мг/л.

Растворяют 1,000 г Cd в 20 мл смеси, состоящей из 10 мл воды и 10 мл азотной кислоты (4.2) в мерной колбе вместимостью 1000 мл и доводят до метки водой.

4.4.3 Стандартный раствор цинка, 1000 мг/л.

Растворяют 1,000 г Zn в 14 мл воды и 7 мл азотной кислоты (4.2) в мерной колбе вместимостью 1000 мл и доводят до метки водой.

4.4.4 Стандартный раствор меди, 1000 мг/л.

Растворяют 1,000 г Cu в 7 мл азотной кислоты (4.2) в мерной колбе вместимостью 1000 мл и доводят до метки водой.

4.4.5 Стандартный раствор железа, 1000 мг/л.

Растворяют 1,000 г Fe в 14 мл воды и 7 мл азотной кислоты (4.2) в мерной колбе вместимостью 1000 мл и доводят до метки водой.

4.5 Калибровочные растворы

Разводят стандартные растворы 4.4.1 – 4.4.5 азотной кислотой c ≈ 0,1 моль/л (4.2.1) до значения концентрации растворов, охватывающего линейный диапазон определяемого элемента.

5 Аппаратура и оборудование

5.1 Общие положения

Всю стеклянную и пластиковую посуду следует тщательно вычистить и промыть в соответствии с процедурой, установленной в EN 13804.

5.2 Атомно-абсорбционный спектрометр с коррекцией фона, оснащенный графитовой печью с автоматическим дозатором, горелками для пламенного анализа и соответствующим подводом газа.

5.3 Источники света для конкретного элемента, например лампы с полым катодом для всех анализируемых элементов.

5.4 Графитовые трубки с пиролитическим покрытием и платформами для Pb и Cd.

5.5 Микроволновая печь, предназначенная для лабораторного использования (проверяют поставляемую мощность в соответствии с процедурой, установленной в EN 13804), и сосуды для разложения стандартной вместимостью 100 мл, выдерживающие давление не менее 1,4 МПа.

5.6 Пластиковые бутылки с герметичными крышками, на 100 мл.

6 Методика

6.1 Предварительная обработка

Гомогенизируют пробу в соответствии с рекомендациями, приведенными в EN 13804. При необходимости высушивают пробу так, чтобы содержание элементов осталось неизменным, например, посредством лиофильной сушки.

6.2 Разложение под давлением

Взвешивают в сосуде для разложения (5.5) количество пробы, эквивалентное массе сухого вещества от 0,2 до 0,5 г или в соответствии с рекомендациями производителя микроволновой печи, используемой для разложения. Например, максимальная навеска пробы с содержанием воды 50 %, должна составлять 1 г (= 0,5 г сухого вещества). Для пробы, содержащей 95 % воды, навеска может составлять 2 г (< 0,5 г сухого вещества). Для каждой партии проводят один холостой опыт с реактивами.

В сосуд для разложения обычно добавляют 5 мл азотной кислоты (4.2) и 2 мл перекиси водорода (4.3) или в соответствии с рекомендациями производителя используемой микроволновой печи. Герметизируют сосуд, вставляют его в держатель в микроволновой печи и закрывают дверцу. Настраивают программу печи (мощность в зависимости от времени) в соответствии с рекомендациями производителя в отношении анализируемой пробы.

Обычно программа печи включает этап при низкой мощности в течение нескольких минут, за которым следуют один или несколько этапов с настройками более высокой мощности. Рекомендуется постепенное увеличение между выбранными этапами с целью предотвращения возникновения внезапного скачка давления внутри сосудов, находящихся под давлением. Пример программы представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Программа разложения под давлением (параметры, приведенные в качестве примера, применяются для печи CEM MDS 2000 [1])

Этап	Мощность, Вт	Время, мин
1	250	3
2	630	5
3	500	22
4	0	15

Используемая программа действует при условии, что все количество сосудов, находящихся под давлением, подвергается обработке одновременно. Если разложение было выполнено в меньшем количестве сосудов, оставшиеся сосуды можно обрабатывать как холостые. Если используемая печь содержит контроль давления только в одном сосуде, находящемся под давлением, то следует контролировать сосуд с предположительно самым высоким давлением. Данным сосудом обычно является сосуд с самым большим введенным количеством пробы, рассчитанным как масса сухого вещества.

При разложении неизвестных проб соблюдают меры предосторожности, поскольку слишком большое количество пробы может разрушить предохранительную мембрану сосуда для разложения. В частности, пробы с высоким содержанием углерода (особенно сахар, жир и/или этанол) могут вызвать внезапный скачок давления в течение процесса озоления. Во всех случаях вводимое количество пробы должно строго соответствовать рекомендациям производителя.

6.3 Разведение

Извлекают сосуды для разложения из микроволновой печи и дают полностью остыть до их открытия. Открывают сосуд и смывают с крышки и стенок водой в контейнер. Доводят водой до определенного объема, не менее 25 мл, в пластиковой бутылке (5.6). Обрабатывают холостую пробу таким же образом.

---

[1] CEM MDS 2000 является торговым названием изделия, поставляемого CEM Corporation, P.O. Box 200, Matthews, NC 28106-200 USA. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой CEN указанных продуктов.

6.4 Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)

6.4.1 Общие положения

Выбор метода, который должен быть использован (с применением пламени или с использованием графитовой печи) зависит от концентрации металла, который будет анализирован. Для определения содержания Pb и Cd в пищевых продуктах требуется ААС с использованием графитовой печи. Zn, Cu и Fe обычно можно проанализировать методом пламенной ААС. Примеры длин волн, программ газовой смеси/температуры и другие инструментальные параметры, подходящие к каждому металлу, представлены в руководствах прибора. Всегда используют коррекцию фона, кроме случаев, где подтверждено, что коррекция не требуется.

Важно, чтобы измерения проводились в линейном диапазоне. В случае использования метода стандартной добавки кривая стандартных добавок должна состоять из не менее трех точек, две из которых являются стандартными добавками. Самая высокая концентрация стандартной добавки должна в 3 − 5 раз превышать концентрацию в растворе пробы. Наименьшая концентрация стандартной добавки должна составлять половину самой высокой концентрации стандартной добавки.

6.4.2 Метод пламенной ААС

Разводят раствор пробы 1 : 1 азотной кислотой, с ≈ 0,1 моль/л (4.2.1). Разводят стандартные растворы 1 : 1 азотной кислотой, с ≈ 3 моль/л (4.2.2). Все последующие разведения выполняют азотной кислотой, с ≈ 0,1 моль/л (4.2.1). Высокая концентрация кислоты в растворе пробы после разложения оказывает отрицательное воздействие на результаты и прибор, поэтому важно, чтобы раствор разводили как можно большее количество раз и чтобы стандартный раствор и раствор пробы имели одинаковую концентрацию кислоты. После этого содержание Zn и Cu можно, как правило, определить по стандартной калибровочной кривой.

На определение Fe могут сильно воздействовать мешающие соединения в матрице, поэтому используют либо метод стандартной добавки, либо калибровочную кривую, согласованную с матрицей. При обнаружении сильных мешающих соединений можно применять окисляющее пламя оксида азота. В таблице 2 представлен пример инструментальных параметров для метода пламенной ААС.

Таблица 2 – Инструментальные параметры для пламенной ААС

Металл	Пламя	Длина волны, нм
Zn	Воздушно-ацетиленовое, окисляющее	213,9
Cu	«	324,7
Fe	«	248,3

6.4.3 Метод с использованием графитовой печи

Данный метод обычно требуется для определения Pb и Cd. Используют трубки с пиролитическим покрытием с платформами. Поскольку микроволновое разложение в результате приводит к довольно большим разведениям пробы (при определении, например, Cu), целесообразно использовать графитовую печь.

Программируют автоматический дозатор на подачу пробы такого объема, при котором фоновое поглощение приблизительно составит не более 0,5 оптических единиц (высота пика). Чтобы увеличить поглощение при очень низких концентрациях, можно применять многократные инъекции. В таблице 3 представлены инструментальные параметры, применяемые для прибора Perkin Elmer/HGA 600 [2)].

Матрицы оценивают по кривой зольности/атомизации с целью оптимизации параметров метода с использованием графитовой печи.

Примечание – Матричные модификаторы может использовать и валидировать отдельная лаборатория. При определении содержания свинца и кадмия см. EN 14083:2003 (пункт 4.7).

[2)] Perkin Elmer/HGA 600 является торговым названием изделия, поставляемого Perkin Elmer Corporation, 761 Main Avenue, Norwalk, CT 06859-0226 USA. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой CEN указанных продуктов.

Таблица 3 – Инструментальные параметры для определения методом ААС с использованием графитовой печи при вводимом объеме 20 мкл

Металл	Длина волны, нм	Параметр	Этап 1	Этап 2	Этап 3	Этап 4
Pb	283,3	Температура, °C	130	450	1900	2500
		Время нарастания, с	10	15	0	2
		Время удерживания, с	30	10	4	2
Cd	228,8	Температура, °C	130	350	1200	2500
		Время нарастания, с	10	15	0	2
		Время удерживания, с	30	10	4	2

Всегда применяют метод стандартной добавки, кроме случаев, когда подтверждено, что этот метод не требуется.

Упрощенным вариантом метода стандартной добавки является использование калибровочной кривой, согласованной с матрицей, которую используют для проб с одинаковой матрицей и массой: смешивают стандартные растворы и растворы пробы и используют для построения кривой стандартных добавок. Данную кривую далее параллельно переводят в исходный вид и используют в качестве калибровочной кривой для проб, которые используют далее и которые были разведены в таких же пропорциях. Следовательно, у стандартных растворов с подогнанной матрицей и растворов пробы будет одинаковая концентрация матрицы. Обычно данная функция доступна в программе современных приборов ААС.

7 Вычисление

7.1 Общие положения

Измеряют площадь пика при помощи атомно-абсорбционного спектрометра с графитовой печью (GFAAS). Для пламенной ААС используют установившийся сигнал. Строят калибровочную кривую и считывают с кривой концентрацию металла. Рассчитывают массовую долю анализируемого элемента w, в миллиграммах на килограмм пробы, по следующей формуле

$$w = \frac{(a-b)\cdot V}{m}, \qquad (1)$$

где a – концентрация в растворе пробы, мг/л;
b – средняя концентрация в холостых растворах, мг/л;
V – объем раствора пробы, мл;
m – масса пробы, г.

Если значение (a – b) меньше, чем предел обнаружения в растворе пробы (см. 7.2), тогда (a – b) заменяют значением предела обнаружения в растворе пробы для расчета предела обнаружения в пробе.

При разведении пробы учитывают фактор разведения.

При необходимости пересчитывают результат до сырого веса, если он базируется на массе сухого вещества пробы. Результат выражают соответствующим количеством десятичных знаков.

7.2 Нахождение предела обнаружения и предела количественного определения

Предел обнаружения и предел количественного определения устанавливают для каждого элемента по EN 13804, учитывая стандартное отклонение, полученное в ходе длительной оценки.

8 Точность результатов испытаний

8.1 Общие положения

Метод был протестирован только на сухих материалах, но может при определенных условиях использоваться для проб, содержащих воду (см. 6.2). Подробные данные результатов межлабораторных испытаний приведены в приложении А. Полученные значения не применяются для диапазонов концентраций и матриц, отличных от приведенных.

8.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение между двумя отдельными результатами испытания, которые были получены при использовании одного и того же метода на идентичном испытательном материале одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании в течение короткого промежутка времени, не должно превышать предел повторяемости *r*, указанный в таблице 4, более чем в 5 % случаев.

8.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между двумя отдельными результатами испытания, полученными при использовании одного и того же метода на идентичном испытательном материале двумя лабораториями, не должно превышать предел воспроизводимости *R*, указанный в таблице 4, более чем в 5 % случаев.

Таблица 4 – Средние значения, пределы повторяемости и воспроизводимости

Металл	Проба	$\bar{x}$, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
Pb	СЭМ (сертифицированный эталонный материал) композитной смеси E/F [a]	0,39	0,18	0,27
	СЭМ НИСТ (Национальный институт по стандартизации и технологии) говядины № 8414	0,40		0,24
	Рыбный фарш	0,48		0,36
	СЭМ грибов [b]	1,62		0,73
Cd	Печень	0,164	0,070	0,094
	Пшеничные отруби	0,17	0,022	0,063
	СЭМ композитной смеси E/F [a]	0,76	0,14	0,29
	СЭМ НИСТ говядины № 8414	0,012		0,010
	Рыбный фарш	0,21		0,099
	СЭМ грибов [b]	0,48		0,15
Zn	Сухое молоко	35,3		9,1
	Печень	182	7,9	25
	Пшеничные отруби	73,5	7,1	9,9
	СЭМ композитной смеси E/F [a]	47,8	5,4	7,1
	СЭМ НИСТ говядины № 8414	147		7,0
	Рыбный фарш	4,5		1,2
	СЭМ грибов [b]	56,9		8,4
Cu	Сухое молоко	0,58		0,44
	Печень	108	9,3	12
	Пшеничные отруби	10,3	2,1	2,9
	СЭМ композитной смеси E/F [a]	63,4	2,7	5,3
	Говядина	2,9		1,1
	Рыбный фарш	0,25		0,20
	СЭМ грибов [b]	37,7		6,0
Fe	Печень	484	75	90
	Пшеничные отруби	124	15	30
	СЭМ композитной смеси E/F [a]	303	34	48
	Говядина	73		14
	Рыбный фарш	7,6		3,9
	СЭМ грибов [b]	104		24

[a] См. [2].
[b] См. [3].

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующие данные:
a) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
b) используемый метод испытания со ссылкой на настоящий стандарт;

c) результаты испытания и единицы, в которых выражаются результаты;

d) дату и методику отбора проб (если известна);

e) дату завершения анализа;

f) сведение о выполнении требования, касающегося предела повторяемости;

g) подробные данные обо всех операциях, не установленных в настоящем стандарте или рассматриваемых как дополнительные, вместе со сведениями о любых произошедших инцидентах при выполнении метода, которые могли повлиять на результат (ы).

Приложение А
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Прецизионность метода была установлена Скандинавским комитетом по анализу пищевых продуктов (NMKL) [1], [6] и подтверждена в ходе межлабораторных испытаний в соответствии с Руководящими указаниями по методикам совместных исследований Международной ассоциации химиков-аналитиков [4]. Результаты приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Статистические результаты межлабораторных испытаний

Элемент	Параметр	Проба						
		Сухое молоко [a)]	Печень [a)]	Пшеничные отруби [a)]	Композитная смесь E/F	Говядина	Рыба	Грибы
Pb	Количество лабораторий	12	12	12	12	12	12	12
	Количество выбросов	2	1	0	0	2	0	0
	Количество лабораторий, оставшихся после вычитания выбросов	10	11	12	12	10	12	12
	Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	0,005	0,13	0,16	0,39	0,40	0,48	1,62
	Повторяемость – стандартное отклонение s_r, мг/кг	–	0,05	0,09	0,06	–	–	–
	Относительное стандартное отклонение повторяемости RSD_r, %	–	37	57	16	–	–	–
	Предел повторяемости r, мг/кг	–	0,14	0,25	0,18	–	–	–
	Воспроизводимость – стандартное отклонение s_R, мг/кг	0,019	0,06	0,09	0,10	0,09	0,13	0,26
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости RSD_R, %	381	42	59	25	22	27	16
	Предел воспроизводимости R, мг/кг	0,052	0,15	0,26	0,27	0,24	0,36	0,73
	Значение Хорвица R	36	22	21	18	18	18	15
	Индекс Horrat R	11	1,9	2,8	1,4	1,2	1,5	1,1

[a)] Результаты указывают на то, что средняя концентрация ниже предела чувствительности метода.

Продолжение таблицы А.1

Элемент	Параметр	Проба						
		Сухое молоко [a)]	Печень	Пшеничные отруби	Композитная смесь E/F	Говядина	Рыба	Грибы
Cd	Количество лабораторий	13	13	13	13	13	12	13
	Количество выбросов	2	0	2	1	1	0	2
	Количество лабораторий, оставшихся после вычитания выбросов	11	13	11	12	12	12	11
	Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	0,000	0,164	0,171	0,764	0,012	0,211	0,482
	Повторяемость − стандартное отклонение s_r, мг/кг	–	0,025	0,008	0,050	–	–	–
	Относительное стандартное отклонение повторяемости RSD_r, %	–	15	4,6	6,5	–	–	–
	Предел повторяемости r, мг/кг	–	0,070	0,022	0,14	–	–	
	Воспроизводимость − стандартное отклонение s_R, мг/кг	0,003	0,034	0,022	0,105	0,003	0,035	0,053
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости RSD_R, %	−8392	20	13	14	28	17	11
	Предел воспроизводимости R, мг/кг	0,009	0,094	0,063	0,294	0,010	0,099	0,149
	Значение Хорвица R	–	21	21	17	31	20	18
	Индекс Horrat R	–	1,0	0,6	0,8	0,9	0,8	0,6

[a)] Результаты указывают на то, что средняя концентрация ниже предела чувствительности метода.

Продолжение таблицы А.1

Элемент	Параметр	Проба						
		Сухое молоко [a)]	Печень	Пшеничные отруби	Композитная смесь E/F	Говядина	Рыба	Грибы
Zn	Количество лабораторий	14	14	14	14	14	13	14
	Количество выбросов	0	2	1	1	3	0	0
	Количество лабораторий, оставшихся после вычитания выбросов	14	12	13	13	11	13	14
	Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	35,3	182	73,5	47,8	147,3	4,5	56,9
	Повторяемость – стандартное отклонение s_r, мг/кг	–	2,8	2,5	1,9	–	–	–
	Относительное стандартное отклонение повторяемости RSD_r, %	–	1,6	3,4	4,0	–	–	–
	Предел повторяемости r, мг/кг	–	7,9	7,1	5,4	–	–	–
	Воспроизводимость – стандартное отклонение s_R, мг/кг	3,3	9	3,5	2,5	2,5	0,43	3,0
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости RSD_R, %	9,3	4,8	4,8	5,3	1,7	9,7	5,3
	Предел воспроизводимости R, мг/кг	9,1	25	9,9	7,1	7,0	1,2	8,4
	Значение Хорвица R	9	7	8	9	8	13	9
	Индекс Horrat R	1,0	0,7	0,6	0,6	0,2	0,8	0,6

Продолжение таблицы А.1

Элемент	Параметр	Проба						
		Сухое молоко	Печень	Пшеничные отруби	Композитная смесь E/F	Говядина	Рыба	Грибы
Cu	Количество лабораторий	14	14	14	14	14	13	14
	Количество выбросов	3	0	0	2	0	0	0
	Количество лабораторий, оставшихся после вычитания выбросов	11	14	14	12	14	13	14
	Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	0,58	108	10,3	63,4	2,89	0,254	37,7
	Повторяемость – стандартное отклонение s_r, мг/кг	–	3,3	0,75	1,0	–	–	–
	Относительное стандартное отклонение повторяемости RSD_r, %	–	3,1	7,2	1,5	–	–	–
	Предел повторяемости r, мг/кг	–	9,3	2,1	2,7	–	–	–
	Воспроизводимость – стандартное отклонение s_R, мг/кг	0,16	4,1	1,06	1,9	0,42	0,071	2,2
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости RSD_R, %	27	3,8	10	3,0	14	28	5,7
	Предел воспроизводимости R, мг/кг	0,44	12	2,92	5,3	1,15	0,199	6,0
	Значение Хорвица R	17	8	11	9	14	20	9
	Индекс Horrat R	1,6	0,5	0,9	0,4	1,0	1,4	0,6

Окончание таблицы А.1

Элемент	Параметр	Проба						
		Сухое молоко [a)]	Печень	Пшеничные отруби	Композитная смесь E/F	Говядина	Рыба	Грибы
Fe	Количество лабораторий	13	13	13	13	13	12	13
	Количество выбросов	1	0	0	2	1	0	0
	Количество лабораторий, оставшихся после вычитания выбросов	12	13	13	11	12	12	13
	Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	3,3	484	124,2	303	73,0	7,6	103,8
	Повторяемость – стандартное отклонение s_r, мг/кг	–	27	5,3	12	–	–	–
	Относительное стандартное отклонение повторяемости RSD_r, %	–	5,6	4,2	4,0	–	–	–
	Предел повторяемости r, мг/кг	–	75	14,8	34	–	–	–
	Воспроизводимость – стандартное отклонение s_R, мг/кг	1,6	32	10,6	17	5,0	1,4	8,5
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости RSD_R, %	47	6,7	8,6	5,7	6,9	18	8,2
	Предел воспроизводимости R, мг/кг	4,4	90	29,8	48	14,1	3,9	23,7
	Значение Хорвица R	13	6	8	7	8	12	8
	Индекс Horrat R	3,5	1,1	1,1	0,8	0,8	1,5	1,0

[a)] Результаты указывают на то, что средняя концентрация ниже предела чувствительности метода.

Результаты анализа сертифицированных эталонных материалов в межлабораторных испытаниях приведены в таблице А.2. Количество лабораторий, оставшихся после вычитания выбросов, показаны как «*n*».Все результаты приведены в миллиграммах на килограмм сухого вещества. Сертифицированные значения для композитных смесей и грибов см. в [2] и [3].

Таблица А.2 – Сертифицированные значения

Металл	СЭМ	Полученные			Сертифицированные			Z-показатель [a]
		n	$\bar{x}$	s_R	*n*	$\bar{x}$	s_R	
Pb	Композитная смесь E	12	0,287	0,055	10	0,273	0,024	0,8
	Композитная смесь F	12	0,501	0,127	9	0,439	0,034	1,6
	Гриб	12	1,62	0,26	6	1,43	0,10	2,2
	Говядина	10	0,40	0,09		0,38	0,24 [b]	
Cd	Композитная смесь E	12	0,580	0,088	13	0,536	0,051	1,5
	Композитная смесь F	12	0,948	0,119	11	0,877	0,074	1,7
	Грибы	11	0,482	0,053	7	0,437	0,033	2,2
	Говядина	12	0,012	0,003		0,013	0,011	
Zn	Композитная смесь E	13	39,6	3,0	8	39,5	4,0	0,1
	Композитная смесь F	13	56,0	1,9	8	55,8	5,0	0,1
	Грибы	14	56,9	3,0	8	55,0	2,4	1,6
	Говядина	11	147	2		142	14	
Cu	Композитная смесь E	12	49,8	1,9	9	46,5	1,8	4,1
	Композитная смесь F	12	77,0	1,9	8	72,7	1,2	6,2
	Грибы	14	37,7	2,2	9	34,4	4,5	2,0
	Говядина	14	2,89	0,41		2,84	0,45	
Fe	Композитная смесь E	11	232	16	9,0	216	20	1,9
	Композитная смесь F	11	374	19	9	349	24	2,5
	Грибы	13	104	8	6	101	10	0,6
	Говядина	12	73,0	5,0		71,2	9,2	

[a] Z-показатель по методике Скандинавского комитета по анализу пищевых продуктов (NMKL) № 9 [5].
[b] 95%-ный доверительный интервал.

Библиография

[1] Jorhem L. and Engman J. Determination of Lead, Cadmium, Zinc, Copper and Iron in Foods By Atomic Absorption Spectrometry after Microwave Digestion: NMKL Collaborative study (2000). J. Assoc. Off. Anal.Chem. Int. 83, 1189-1203
(Определение содержания свинца, кадмия, цинка, меди и железа в пищевых продуктах с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии)

[2] Jorhem L., Slorach S., Engman J., Schröder T. and Johansson M. The establishment of certified concentrations of thirteen elements in six simulated diet reference materials SLV Rapport 4/1995. National Food Administration, Box 622, SE-751 26 Uppsala, Sweden
(Учреждение сертифицированных концентраций тринадцати элементов в 6 эталонных материалах моделированных смесей)

[3] Jorhem L. and Schröder T. Characterisation of a fungus reference material, and a guide for use (1995) Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung. 201: 317
(Определение характеристик и руководство по использованию эталонного материала гриб)

[4] AOAC International. Guidelines for Collaborative Study Procedures to Validate Characteristics of a Method of Analysis (1995) J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int. 78, 143A-160A
(Руководящие указания по методикам совместных исследований для валидации характеристик метода анализа)

[5] NMKL Procedure No. 9. Evaluation of results derived from the analysis of certified reference materials (2001). Nordic Committee on Food Analysis. C/o National Veterinary Institute, Box 8156 Dep., 0033 Oslo, Norway
(Оценка результатов, полученных в ходе анализа сертифицированных эталонных материалов)

[6] NMKL method No 161, 1998: Metals. Determination by atomic absorption spectrometry after wet digestion in a microwave oven
(Металлы. Определение методом атомно-абсорбционной спектрометрии после влажного разложения в микроволновой печи)

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 10.07.2012. Подписано в печать 15.08.2012. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,21 Уч.- изд. л. 0,69 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0552843 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru