ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ EN 15763-2015

ПРОДУКЦИЯ ПИЩЕВАЯ

Определение следовых элементов. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца в пищевой продукции методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) после минерализации под давлением

ПРАДУКЦЫЯ ХАРЧОВАЯ

Вызначэнне следавых элементаў. Вызначэнне мыш'яку, кадмію, ртуці і свінцу ў харчовай прадукцыі метадам мас-спектраметрыі з індуктыўна звязанай плазмай (ІЗП-МС) пасля мінералізацыі пад ціскам

(EN 15763:2009, IDT)

Настоящий государственный стандарт СТБ EN 15763-2015 идентичен EN 15763:2009 и воспроизведен с разрешения CEN/CENELEC, Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels. Все права по использованию европейских стандартов в любой форме и любым способом сохраняются во всем мире за CEN/CENELEC и его национальными членами, и их воспроизведение возможно только при наличии письменного разрешения CEN/CENELEC в лице Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь.

Издание официальное

Госстандарт

Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 664:543.51(083.74)(476) МКС 67.050 КП 06 IDT

Ключевые слова: продукция пищевая, определение следовых элементов, определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца, метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, минерализация под давлением

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 республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 25 мая 2015 г. № 29

3 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 15763:2009 Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead in foodstuffs by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after pressure digestion (Продукты пищевые. Определение микроэлементов. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца в пищевых продуктах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) после вываривания под давлением).

Европейский стандарт разработан техническим комитетом CEN/TC 275 «Анализ продуктов питания. 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 стандарт внесено следующее редакционное изменение: наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования международного стандарта с целью применения обобщающего понятия в наименовании стандарта в соответствии с ТКП 1.5-2004(04100).

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2015

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 Оборудование 3
6 Процедура 3
6.1 Пробоподготовка 3
6.2 ИСП-МС 3
6.3 Помехи 4
6.4 Калибровочные растворы 6
6.5 Приготовление калибровочных и анализируемых растворов для измерения методом ИСП-МС 6
6.6 Калибровка прибора ИСП-МС 6
6.7 Анализ проб 6
6.8 Проверка наличия матричных эффектов 7
6.9 Калибровка методом стандартных добавок 7
7 Вычисление 7
8 Аналитический контроль качества 7
9 Предел количественного определения 8
10 Прецизионность 8
10.1 Общие положения 8
10.2 Повторяемость 8
10.3 Воспроизводимость 8
11 Протокол испытаний 9
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторного исследования 10
Библиография 13
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту 14

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ПРОДУКЦИЯ ПИЩЕВАЯ
Определение следовых элементов. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца в пищевой продукции методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) после минерализации под давлением

ПРАДУКЦЫЯ ХАРЧОВАЯ
Вызначэнне следавых элементаў. Вызначэнне мыш'яку, кадмію, ртуці і свінцу ў харчовай прадукцыі метадам мас-спектраметрыі з індуктыўна звязанай плазмай (ІЗП-МС) пасля мінералізацыі пад ціскам

Foodstuffs
Determination of trace elements – Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead in foodstuffs by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after pressure digestion

Дата введения 2015-12-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения мышьяка, кадмия, ртути и свинца в пищевой продукции с применением масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (далее – ИСП-МС).

В межлабораторное исследование была включена следующая пищевая продукция: морковь, гомогенат рыбы, грибы (ССО), мука Грахама, ССО simulated diet E, норвежский омар, мидии и ССО Tort-2 – со следующими массовыми долями: мышьяк – в пределах от 0,06 до 21,5 мг/кг сухого вещества (с. в.), кадмий – в пределах от 0,03 до 28,3 мг/кг (с. в.), ртуть – в пределах от 0,04 до 0,56 мг/кг (с. в.) и свинец – от 0,01 до 2,4 мг/кг (с. в.).

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходим следующий ссылочный стандарт. Для недатированных ссылок применяется последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

EN 13805:2014 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Разложение под давлением

3 Сущность метода

Испытуемый раствор, полученный путем минерализации под давлением, распыляется, и аэрозоль подается в высокочастотную, индуктивно связанную аргоновую плазму. Высокая температура плазмы используется для высушивания аэрозоля, атомизации и ионизации элементов. Ионы извлекаются из плазмы с помощью набора конусов (самплер и скиммер) и поступают в масс-спектрометр, где происходит разделение ионов по отношению «масса – заряд» и определение детектором величины импульсного и/или аналогового сигнала.

Внимание! Применение настоящего стандарта может быть сопряжено с использованием опасных материалов, методов и оборудования. Настоящий стандарт не ставит своей задачей рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением. Пользователь стандарта берет на себя ответственность за установление соответствующей практики в части соблюдения правил гигиены и требований техники безопасности, а также за оценку применимости действующих нормативных ограничений до начала использования документа.

Издание официальное

4 Реактивы

4.1 Общие положения

Концентрация следовых элементов в используемых реактивах и воде должна быть достаточно низкой, чтобы не оказывать влияния на результаты определения. При использовании мультиэлементного метода высокой чувствительности, такого как ИСП-МС, очень важно контролировать чистоту воды и кислоты. Как правило, рекомендуется использовать ультрачистую воду и кислоту высокой степени чистоты, очищенные, например, путем перегонки при температуре ниже точки кипения. Для предотвращения загрязнения на стадиях пробоподготовки и во время измерений должны использоваться специально оборудованные помещения (например, ламинарные боксы или помещения с сопоставимой степенью чистоты).

4.2 Азотная кислота

Массовая доля не менее $w(HNO_3)$ = 65 %, с плотностью приблизительно 1,4 г/мл.

4.3 Стандартные растворы элементов

Рекомендуются серийно выпускаемые одноэлементные или мультиэлементные стандартные растворы As, Au, Cd, Hg, Lu, Rh и Pb с массовой концентрацией ρ = 1000 мг/л. Такие стандартные растворы с подходящими концентрациями можно приобрести у различных поставщиков. Предпочтительнее использовать стандартные растворы в разбавленной азотной кислоте.

4.4 Разбавленный стандартный раствор ртути ρ(Hg) = 10 мг/л

Пипеткой переносят 1 мл стандартного раствора Hg ρ(Hg) = 1000 мг/л (4.3) и 1 мл азотной кислоты (4.2) в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки.

4.5 Разбавленный стандартный мультиэлементный раствор

Уровни концентрации элементов в разбавленном мультиэлементном стандартном растворе следует выбирать в зависимости от типа анализируемых проб.

Пример – ρ(As) = 20 мг/л, ρ(Cd), ρ(Pb) = 10 мг/л. Пипеткой переносят 2 мл As, 1 мл Cd и Pb от каждого стандартного раствора в мерную колбу на 100 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты (4.2), разбавляют водой до метки и переносят раствор в подходящий сосуд.

4.6 Мультиэлементный калибровочный раствор

Согласно примеру, данному в 4.5, мультиэлементный калибровочный раствор должен содержать: ρ = 100 мкг/л As, ρ = 50 мкг/л Cd, Hg, Pb. Пипеткой переносят 0,5 мл разбавленного стандартного раствора ртути (4.4) и 0,5 мл разбавленного мультиэлементного раствора (4.5) в мерную колбу на 100 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты (4.2), разбавляют водой до метки и переносят раствор в подходящий сосуд (рекомендуется ПФА или кварц).

4.7 Раствор внутреннего стандарта

Рекомендуется использовать раствор внутреннего стандарта, содержащий родий и лютеций с массовой концентрацией ρ = 1000 мг/л. Золото используется для стабилизации ртути в растворе и уменьшения эффекта памяти. Внутренний (ие) стандарт (ы) должен (должны) охватывать диапазон масс, используемый для определения элементов. Концентрации элементов, используемых в качестве внутренних стандартов в анализируемых растворах, должны быть незначительными.

4.8 Разбавленный раствор внутреннего стандарта

Концентрация разбавленного раствора внутреннего стандарта должна быть достаточно высокой, чтобы давать сигнал необходимой интенсивности. В случае с раствором внутреннего стандарта ρ(Au, Rh, Lu) = 5 мг/л пипеткой переносят по 0,5 мл Au, Rh и Lu от каждого раствора внутреннего стандарта (4.7) в колбу на 100 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты (4.2), разбавляют водой до метки и переносят раствор в подходящий сосуд.

4.9 Оптимизирующий раствор

Оптимизирующий раствор используется при проведении настройки ИСП-МС. Данный раствор используется для калибровки шкалы масс и для настройки максимальной чувствительности при низких уровнях оксидов и двухзарядных ионов. Оптимизирующий раствор должен содержать элементы,

которые охватывают весь диапазон масс, и давать высокие уровни оксидов и двухзарядных ионов. Могут использоваться растворы, рекомендуемые изготовителем прибора ИСП-МС. Для данных целей подходящим является раствор, содержащий, например, Y, Rh, Ce и Pb. Концентрация этих элементов должна выбираться таким образом, чтобы достигалась интенсивность сигнала от 10 000 до 100 000.

4.10 Холостой раствор

Холостой раствор содержит воду и такое же количество кислоты, которое используется в калибровочном растворе.

5 Оборудование

5.1 Общие положения

Стабильность анализируемых и разбавленных стандартных растворов очень сильно зависит от материала, из которого изготовлен сосуд хранения. В случае определения следовых или ультраследовых концентраций элементов настоятельно рекомендуется использовать сосуды, изготовленные из кварца или фторполимеров (политетрафторэтилен – ПТФЭ, перфторалкокси – ПФА). Стекло или поливинилхлорид (ПВХ) использовать не следует. Можно использовать сосуды, изготовленные из других материалов, при условии, что это не влияет на результаты. Сосуды необходимо тщательно чистить и споласкивать.

5.2 Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)

Масс-спектрометр с индуктивно связанной аргоновой плазмой, с рабочим диапазоном масс от 5 до 240 а. е. м. Для рутинной работы масс-спектрометр должен распознавать массы таким образом, чтобы ширина пика на уровне 5 % высоты пика составляла 1 а. е. м. или менее (разрешающая способность 300), и иметь чувствительность, позволяющую достичь пределы обнаружения, перечисленные в таблице 2. Для уменьшения влияния полиатомных ионов могут использоваться масс-спектрометры с дополнительной реакционной или коллизионной ячейкой. Могут также использоваться масс-спектрометры с детекторами высокого разрешения, что позволяет разделять полиатомные ионы.

ИСП-МС, имеющий систему распыления с низкоимпульсным перистальтическим насосом, должен быть оборудован регулятором массового расхода распылительного газа.

5.3 Аргон

Чистота как минимум 99,99 %.

5.4 Применяемые средства измерений должны пройти метрологический контроль в соответствии с законодательством Республики Беларусь. Испытательное оборудование подлежит аттестации.

6 Процедура

6.1 Пробоподготовка

Пробы продуктов питания подвергаются обработке путем минерализации под давлением согласно EN 13805. Раствор минерализованной пробы разбавляют водой до известного объема (анализируемый раствор). Концентрация азотной кислоты, используемая в калибровочных растворах, должна быть аналогична окончательной концентрации азотной кислоты в анализируемом растворе. Если во время минерализации добавлялся пероксид водорода, в калибровочные растворы добавлять пероксид водорода не требуется.

6.2 ИСП-МС

6.2.1 Общие положения

Корреляция между концентрацией элемента и измеряемой скоростью счета остается линейной в пределах нескольких порядков величины. Следовательно, могут использоваться линейные калибровочные функции. Соответствие калибровки линейной функции необходимо проверять периодически по каждому элементу. В случае с приборами ИСП-МС, имеющими расширенный линейный диапазон и регистрирующими сигнал в двух режимах (импульсном и аналоговом), требуется дополнительная периодическая проверка коэффициента калибровки этих двух режимов регистрации сигнала.

6.2.2 Рабочие параметры ИСП-МС

Таблица 1 – Пример рабочих параметров ИСП-МС

Параметр	Настройка
Мощность высокочастотного сигнала, Вт	1500
Скорость потока газа-носителя, л/мин	1,2
Скорость потока плазмообразующего газа, л/мин	15
Скорость потока вспомогательного газа, л/мин	1,0
Распылительная камера	Двухпроходная с водяным охлаждением
Температура распылительной камеры, °С	2
Напряжение на линзах	4,5
Разрешающая способность по массе	0,8
Время интегрирования, число точек/мс	3
Число точек на один пик	3
Число повторных измерений	3

Должны использоваться рабочие параметры, указанные в эксплуатационном руководстве изготовителя. Как правило, значения мощности плазмы устанавливаются в пределах от 1100 до 1500 Вт. Использование более короткого или более длительного времени интегрирования позволяет влиять на чувствительность в некоторых пределах. Как правило, для каждого раствора должны проводиться три повторных измерения. Пример рабочих настроек прибора показан в таблице 1.

6.2.3 Процедуры настройки ИСП-МС

Перед тем как приступить к рутинным измерениям, необходимо выполнить следующие процедуры настройки. Прибор ИСП-МС должен прогреться в рабочем режиме от 20 до 30 мин. Проверяют разрешающую способность по массе, калибровку шкалы масс, чувствительность и стабильность системы, используя подходящий оптимизирующий раствор (4.9). С помощью оптимизирующего раствора проводится ежедневная настройка ИСП-МС для достижения максимальных сигналов от ионов и низких уровней сигналов от оксидов (например, менее 2 %) и от двухзарядных ионов (например, менее 2 %). Если используется прибор с коллизионной или реакционной ячейкой, необходимо оптимизировать скорость потока газа (ов) ячейки для обеспечения достаточного уменьшения помех, связанных с полиатомными ионами. Если используется масс-спектрометр с высокой разрешающей способностью, проверку калибровки и чувствительности необходимо проводить для каждого используемого интервала дискретности. Время, необходимое для подачи пробы и промывания, устанавливают с учетом длины трубки. Если ожидаются большие различия в концентрации испытуемых растворов, время подачи пробы и время промывания должны быть продлены.

6.3 Помехи

6.3.1 Общие положения

На результаты измерений методом ИСП-МС могут влиять помехи различных типов. Источниками неспектральных помех являются, например, вязкость и количество матрицы в анализируемом растворе. Большое содержание солей может привести к загрязнению, в частности, конусов системы. Как правило, содержание солей в анализируемом растворе не должно превышать 0,2 % (массовая доля). Использование внутренних стандартов позволяет учесть влияние некоторых неспектральных помех. Эффект памяти системы подачи пробы может повлиять на результаты измерений проб, выполненных после измерения проб с высокими концентрациями элементов. В частности, в случае проб с высокой концентрацией Hg требуется продление времени промывания и выполнение контрольных измерений холостых растворов. При измерениях методом ИСП-МС существенными являются спектральные помехи (6.3.2, 6.3.3). Наиболее важные помехи перечислены в таблице 2. Пределы обнаружения могут различаться в зависимости от конкретного прибора и зависят от разрешающей способности прибора по массе и, например, таких факторов, как тип матрицы, условия выполнения измерений и условия окружающей среды в лаборатории. Прибор, используемый для измерений методом ИСП-МС, должен иметь пределы обнаружения не хуже перечисленных в таблице 2 при измерении чистых стандартных растворов и настройках прибора, используемых для рутинного анализа. Предел обнаружения вычисляют как 3-кратное стандартное отклонение среднего значения измерений холостой пробы.

Таблица 2 – Рекомендуемые изотопы, пределы обнаружения и потенциальные помехи

Элемент	Изотоп	Предел обнаружения, мкг/л	Помехи от изобарических или двухзарядных ионов	Возможные помехи от полиатомных ионов в зависимости от разрешающей способности по массе	
				300	10 000
As	75	0,5		$ArCl^+$, KAr^+, $CaCl^+$, KS^+, CaS^+, CoO^+, $CoNH^+$, NiN^+, $NiNH^+$	
Au	197	Внутренний стандарт		TaO^+, $HfOH^+$, WOH^+	
Cd	111	0,5		MoO^+, $MoOH^+$, $AsAr^+$, $SeCl^+$, SeS^+, BrS^+, $ZnAr^+$	MoO^+, $MoOH^+$
	112 [a)]				
	114	0,2	Sn^+	MoO^+, $MoOH^+$, $SeCl^+$, SeS^+, $SeAr^+$, $BrCl^+$, BrS^+	MoO^+, $MoOH^+$
Hg	199 [a)]				
	200	1		HgH^+, WO^+, WOH^+	HgH^+
	201 [a)]				
	202	0,2		HgH^+, WO^+	HgH^+
Lu	175	Внутренний стандарт		$BaCl^+$, $BaAr^+$, $CeCl^+$, $LaAr^+$	
Pb	206	0,3		$RhRh^+$	
	207	0,3		PbH^+, IrO^+	PbH^+
	208	0,2		PbH^+, HgC^+, PtO^+	PbH^+
Rh	103	Внутренний стандарт		Pb^{2++}, $CuAr^+$, SrO^+, $SrOH^+$, $SrNH^+$, $KrOH^+$, $ZnCl^+$	SrO^+
[a)] Данные изотопы могут использоваться для проверки изотопных отношений в качестве контроля качества.					

6.3.2 Изобарические помехи

Изобарические помехи, например в случае с 114 Cd и 114 Sn, могут учитываться при помощи интерференционных уравнений (пример в таблице 3). Поправочный коэффициент может вычисляться на основании природного соотношения изотопов.

Пример – При определении 114 Cd вклад (поправочный коэффициент) от помех 114 Sn определяют по 118 Sn (0,65 = % количество 114 Sn; 24,22 = % количество 118 Sn). См. уравнение (1):

$$\frac{0{,}65 \times 114\ \mathrm{Sn}}{24{,}22 \times 118\ \mathrm{Sn}} = 0{,}026\ 84. \qquad (1)$$

Как правило, формулы для вычисления поправок на помехи (интерференционные уравнения) включены в программное обеспечение прибора ИСП-МС.

Таблица 3 – Уравнения для вычисления поправок на некоторые изобарические помехи

Изотоп	Рекомендуемая поправка
75 As	– 3,127 × (77 Se + 0,322 × 78 Se) или: – 3,127 × (77 Se – 0,826 × 82 Se)
114 Cd	– 0,026 83 × 118 Sn

6.3.3 Помехи от полиатомных ионов

Данные помехи создаются в плазме плазмообразующим газом, реактивами и матрицей. Примеры перечислены в таблице 2. Количество помех данного типа сильно зависит от характеристик настройки плазмы (например, от уровня оксидов), а также от типа и количества матрицы. Поправки можно вносить, используя математические коэффициенты или путем измерения степени влияния элемента – источника помехи. Большинство помех от полиатомных ионов может быть преодолено в случае использования секторного ИСП-масс-спектрометра с разрешающей способностью масс до 10 000.

6.4 Калибровочные растворы

Для калибровки прибора используют растворы как минимум трех различных концентраций. Диапазон концентраций должен выбираться исходя из ожидаемых концентраций в анализируемых растворах и с учетом линейного динамического диапазона. Важно, чтобы концентрация азотной кислоты в растворах проб и в калибровочных растворах была приблизительно одинаковой.

Следующее описание может рассматриваться в качестве примера:

Калибровочный раствор 1: ρ(As) = 1 мкг/л, ρ(Cd, Hg, Pb) = 0,5 мкг/л.

Пипеткой переносят 0,5 мл многоэлементного калибровочного раствора (4.6) в мерную колбу на 50 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты (4.2) и разбавляют водой до метки.

Калибровочный раствор 2: ρ(As) = 5 мкг/л, ρ(Cd, Hg, Pb) = 2,5 мкг/л.

Пипеткой переносят 2,5 мл многоэлементного калибровочного раствора (4.6) в мерную колбу на 50 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты (4.2) и разбавляют водой до метки.

Калибровочный раствор 3: ρ(As) = 20 мкг/л, ρ(Cd, Hg, Pb) = 10 мкг/л.

Пипеткой переносят 10 мл многоэлементного калибровочного раствора (4.6) в мерную колбу на 50 мл, добавляют 1 мл азотной кислоты (4.2) и разбавляют водой до метки.

Данные калибровочные растворы необходимо готовить непосредственно перед использованием.

6.5 Приготовление калибровочных и анализируемых растворов для измерения методом ИСП-МС

Каждый раствор, измеряемый во время рутинных анализов методом ИСП-МС, должен содержать внутренний стандарт. Концентрация внутреннего (их) стандарта (ов) должна (ы) быть одинаковой во всех растворах. При определении ртути для обеспечения ее стабильности необходимо добавлять золото. После минерализации пробы под давлением (согласно EN 13805) пробу разбавляют и проводят анализ.

Пример – Пипеткой переносят 10 мл раствора с нулевой концентрацией или калибровочного раствора в сосуд для анализа, добавляют 0,1 мл разбавленного раствора внутреннего стандарта (4.8) и перемешивают. Пипеткой переносят 2 мл испытуемой пробы в сосуд для анализа, добавляют 8 мл воды и 0,1 мл разбавленного раствора внутреннего стандарта (4.8) и перемешивают. Каждый раствор содержит приблизительно 10 мкг/л внутреннего стандарта Rh.

Раствор внутреннего стандарта можно также добавлять отдельно путем ввода в другой канал перистальтического насоса, используемого для анализа. Берут такую концентрацию раствора внутреннего стандарта и задают такую скорость подачи пробы перистальтическим насосом, чтобы достигалась массовая концентрация внутреннего стандарта примерно ρ = 50 мкг/л.

Примечание – Ввод внутренних стандартов в систему через отдельный канал может привести к разбавлению анализируемого раствора.

6.6 Калибровка прибора ИСП-МС

Измеряют холостой раствор (4.10) и затем калибровочные растворы (6.5).

Вычисляют функцию калибровки согласно руководству по эксплуатации прибора. При необходимости должны учитываться различные соотношения изотопов в калибровочных растворах и в испытуемых растворах.

6.7 Анализ проб

После калибровки прибора проводят измерение анализируемых растворов. Пробы, полученные путем минерализации под давлением, должны быть разбавлены перед выполнением измерения (6.5), чтобы исключить помехи, связанные с высокими концентрациями матричных элементов. Если окончательный объем минерализованной пробы составляет от 20 до 30 мл, для измерения методом ИСП-МС рекомендуется использовать 10-кратное разбавление. Через подходящие короткие интервалы (например, через каждые пять или десять проб) должны проводиться проверочные измерения холостого раствора и одного калибровочного раствора. Отклик на концентрацию данного калибровочного раствора должен находиться в пределах ±10 % отклика, полученного во время предыдущей калибровки/перекалибровки. В случае с высокими концентрациями Hg должно применяться удлиненное время промывания. Чтобы применять соответствующее (удлиненное) время промывания, необходимо заранее установить продолжительность времени, необходимого для промывания системы, используя калибровочный стандарт с наиболее высокой концентрацией. В случае получения после промывки высоких интенсивностей сигнала данного элемента рекомендуется проводить контрольные измерения холостых растворов для проверки наличия эффекта памяти.

6.8 Проверка наличия матричных эффектов

Количество матрицы в анализируемом растворе может стать источником более или менее существенных матричных эффектов. Для проверки наличия матричных эффектов к анализируемому раствору добавляют известное количество мультиэлементного стандартного раствора.

Пример – В соответствии с процедурой приготовления анализируемых растворов (6.5) пипеткой переносят 2 мл испытуемой пробы в сосуд для анализа, добавляют 7 мл воды и 1 мл калибровочного раствора 3 (6.4). Затем добавляют 0,1 мл разбавленного раствора внутреннего стандарта (4.8) и перемешивают. Таким же образом готовят пробу без добавки, используя 1 мл воды вместо калибровочного раствора.

Массовая концентрация, измеренная в пробе с добавкой, не должна превышать ±10 % от значения концентрации элемента, добавленного в пробу. Если разность больше, для учета влияния матричных эффектов должна проводиться калибровка методом стандартных добавок.

6.9 Калибровка методом стандартных добавок

Калибровка методом стандартных добавок должна состоять как минимум из трех точек, из которых две включают стандартные добавки. Наивысшая концентрация стандарта должна быть в три – пять раз больше концентрации в анализируемом растворе. Минимальная концентрация стандарта должна составлять половину максимальной концентрации стандарта, т. е. 100 %, 200 % и 400 % исходной концентрации в анализируемой пробе. Анализируемый раствор без добавки используется как минимальный уровень концентрации для построения калибровочного графика. Линия регрессии, проведенная через эти точки, пересекает ось концентраций в области отрицательных значений. Абсолютное значение в точке пересечения соответствует концентрации элемента в растворе пробы.

Пример – Если анализируемый раствор содержит приблизительно $\rho(Cd)$ = 0,5 мкг/л, пипеткой переносят в четыре разных сосуда для анализа по 2 мл анализируемой пробы. В сосуд с первой пробой добавляют 8 мл воды (= анализируемый раствор без добавки). В сосуд со второй пробой добавляют 7,5 мл воды и 0,5 мл калибровочного раствора 3 (6.4) (= проба с добавкой 1, с добавленной массовой концентрацией $\rho(Cd)$ = 0,5 мкг/л).

В сосуд с третьей пробой добавляют 7 мл воды и 1 мл калибровочного раствора 3 (6.4) (= проба с добавкой 2, с добавленной массовой концентрацией $\rho(Cd)$ = 1 мкг/л). В сосуд с четвертой пробой добавляют 6 мл воды и 2 мл калибровочного раствора 3 (6.4) (= проба с добавкой 3, с добавленной массовой концентрацией $\rho(Cd)$ = 2 мкг/л).

7 Вычисление

Вычисление концентрации, как правило, осуществляется автоматически с помощью программного обеспечения прибора ИСП-МС. При этом выполняются следующие действия для каждого элемента: корректируют скорость счета в соответствии с выбранной поправочной функцией. Значения скорости счета, измеренные в холостой пробе, калибровочных и анализируемых растворах, нормируются относительно значения скорости счета внутреннего стандарта. Вычисляют калибровочную функцию. Используя значение скорости счета, калибровочную функцию и коэффициент разбавления, вычисляют концентрации элементов.

Вычисляют содержание w как массовую долю элемента в миллиграммах на килограмм пробы, используя следующее уравнение (2):

$$w = \frac{a \times V \times F}{m \times 1000}, \qquad (2)$$

где a – массовая доля элемента в анализируемом растворе, мкг/л;

V – объем раствора минерализованной пробы после растворения, мл;

F – коэффициент разбавления испытуемого раствора;

m – исходная масса пробы, г.

8 Аналитический контроль качества

В рамках аналитического контроля качества должны измеряться холостые растворы и референсные пробы, которые имеют сопоставимую матрицу и в которых содержание определяемых элементов достоверно известно. Данные измерения должны проводиться в каждой серии анализируемых проб. Референсные пробы должны подвергаться всем этапам процедуры пробоподготовки, начиная с минерализации.

9 Предел количественного определения

Предел количественного определения должен оцениваться для каждого элемента по значению стандартного отклонения, вычисленному на основании оценки за длительный период. В случае со следовыми элементами предел количественного определения, как правило, оценивается как 6σ, где σ – стандартное отклонение сигнала холостой пробы.

10 Прецизионность

10.1 Общие положения

Данные по межлабораторному исследованию приведены в приложении А. Значения, полученные в ходе данного межлабораторного исследования, могут быть не применимы к диапазонам концентраций и матрицам, отличным от диапазонов концентраций и матриц, приведенных в приложении А.

10.2 Повторяемость

Абсолютная разность между двумя независимыми одиночными результатами испытаний, полученными в течение короткого промежутка времени с одним и тем же методом испытаний на идентичном испытуемом материале в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором, использующим одно и то же оборудование, должна превышать предел повторяемости *r*, установленный в таблице 4, не более чем в 5 % случаев.

10.3 Воспроизводимость

Абсолютная разность между двумя независимыми одиночными результатами испытаний, полученными одним и тем же методом испытаний на идентичном испытуемом материале в разных лабораториях разными операторами, использующими разное оборудование, должна превышать предел воспроизводимости *R*, установленный в таблице 4, не более чем в 5 % случаев.

Таблица 4 – Средние значения, пределы повторяемости и воспроизводимости для As, Cd, Hg и Pb в пищевой продукции и ССО (Tort-2)

Элемент	Проба	Среднее значение, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
Мышьяк	Морковь	< 0,02		
	Гомогенат рыбы	1,6	0,2	0,4
	Грибы	0,07	0,03	0,08
	Мука Грахама	< 0,02		
	Simulated diet E	0,023	0,012	0,052
	Норвежский омар	19	1,9	6,1
	Мидии	9,3	1,2	3,5
	TORT-2	21,5	1,8	7,1
Кадмий	Морковь	0,3	0,02	0,07
	Гомогенат рыбы	0,87	0,18	0,26
	Грибы	0,46	0,05	0,09
	Мука Грахама	0,033	0,006	0,028
	Simulated diet E	0,52	0,039	0,12
	Норвежский омар	0,08	0,021	0,036
	Мидии	1,7	0,18	0,45
	TORT-2	28,3	4,0	10
Ртуть	Морковь	< 0,04		
	Гомогенат рыбы	0,104	0,022	0,084
	Грибы	0,24	0,03	0,1
	Мука Грахама	< 0,04		
	Simulated diet E	0,047	0,026	0,042
	Норвежский омар	0,57	0,11	0,31

Окончание таблицы 4

Элемент	Проба	Среднее значение, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
	Мидии	0,15	0,09	0,10
	TORT-2	0,31	0,13	0,16
Свинец	Морковь	0,088	0,015	0,029
	Гомогенат рыбы	2,1	0,3	0,5
	Грибы	1,5	0,6	0,7
	Мука Грахама	0,013	0,009	0,018
	Simulated diet E	0,26	0,08	0,1
	Норвежский омар	1,14	0,19	0,31
	Мидии	2,5	0,9	1,1
	TORT-2	0,41	0,14	0,17

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать как минимум следующую информацию:

a) всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;

b) использованный метод испытаний и номер настоящего стандарта;

c) полученные результаты и единицы измерения, в которых данные результаты выражены;

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

e) дату завершения анализа;

f) выполнялось ли требование по пределу повторяемости;

g) всю рабочую информацию, которая в настоящем стандарте не регламентирована или рассматривается как необязательная, а также сведения о каких-либо событиях, имевших место во время выполнения анализа, которые могли повлиять на результат (ы) испытаний.

Приложение А
(справочное)

Результаты межлабораторного исследования

Прецизионость метода была установлена Скандинавским комитетом по анализу пищевой продукции (NMKL) в ходе межлабораторного исследования. Обработка данных проводилась в соответствии с [1]. Результаты приведены в таблицах А.1 – А.4. Результат по сертифицированному стандартному образцу указан в таблице А.5.

В межлабораторном исследовании характеристик метода участвовали четырнадцать лабораторий. Исследование включало определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца в пищевой продукции методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после минерализации под давлением. Пробы были представлены участникам исследования в виде неизвестных двойных проб. Участники выполняли одиночные определения на каждой пробе. Одиннадцать лабораторий для минерализации использовали микроволновую печь, а три лаборатории использовали для минерализации систему разложения под высоким давлением.

Таблица А.1 – Статистический анализ данных межлабораторного исследования массовой доли *w*, мг/кг, мышьяка в пробах, представленных в виде неизвестных двойных проб

Параметр	Проба							
	Морковь	Гомогенат рыбы	Грибы ССО	Мука Грахама	Simulated diet E ССО	Норвежский омар	Мидии	TORT-2 ССО
Число лабораторий	12	12	12	12	12	12	12	12
Лаборатории < LOD	8	1	2	9	6	0	0	0
Число выбросов	0	0	0		0	0	0	0
Число лабораторий после исключения	0	11	10	0	6	12	12	12
Среднее значение $\bar{\bar{x}}$ $\bar{x}$, мг/кг	< 0,02	1,6	0,07	< 0,02	0,023	19,0	9,3	21,5
Повторяемость s_r, мг/кг		0,07	0,012		0,0043	0,68	0,42	0,63
RSD_r, %		4,6	18,6		19	3,6	4,5	2,9
Предел повторяемости r, мг/кг		0,2	0,03		0,012	1,9	1,2	1,76
Воспроизводимость s_R, мг/кг		0,14	0,28		0,019	2,2	1,2	2,52
RSD_R, %		8,8	43		81	11	13	12
Предел воспроизводимости R, мг/кг		0,4	0,08		0,052	6,1	3,5	7,1
Значение Хорвица R		15	23		23	10	11	10
s_r / s_R		0,52	0,43		0,23	0,31	0,35	0,25
Коэффициент Хорвица R		0,59	1,8		3,2	1,1	1,2	1,2

Таблица А.2 – Статистический анализ данных межлабораторного исследования массовой доли *w*, мг/кг, кадмия в пробах, представленных в виде неизвестных двойных проб

Параметр	Проба							
	Морковь	Гомогенат рыбы	Грибы ССО	Мука Грахама	Simulated diet E ССО	Норвежский омар	Мидии	TORT-2 ССО
Число лабораторий	13	13	13	13	13	13	13	13
Лаборатории < LOD	0	0	0	0	0	0	0	0
Число выбросов	0	0	0	0	0	0	0	0
Число лабораторий после исключения	13	13	13	13	13	13	13	13

Окончание таблицы А.2

Параметр	Проба							
	Морковь	Гомогенат рыбы	Грибы ССО	Мука Грахама	Simulated diet E ССО	Норвежский омар	Мидии	TORT-2 ССО
Среднее значение $\bar{\bar{x}}$ $\bar{x}$, мг/кг	0,30	0,87	0,46	0,033	0,52	0,08	1,7	28,3
Повторяемость s_r, мг/кг	0,008	0,06	0,02	0,002	0,014	0,008	0,07	1,4
RSD_r, %	2,6	7,3	3,8	6	2,7	9,5	3,9	5,1
Предел повторяемости r, мг/кг	0,02	0,18	0,05	0,006	0,04	0,021	0,18	4
Воспроизводимость s_R, мг/кг	0,03	0,09	0,03	0,01	0,04	0,013	0,16	3,56
RSD_R, %	8,8	11	6,9	32	8.1	16	9,5	13
Предел воспроизводимости R, мг/кг	0,074	0,26	0,09	0,028	0,12	0,036	0,45	9,97
Значение Хорвица R	19	16	18	23	18	23	15	10
s_r / s_R	0,31	0,68	0,56	0,2	0,33	0,62	0,41	0,4
Коэффициент Хорвица R	0,46	0,66	0,38	1,4	0,46	0,67	0,64	1,3

Таблица А.3 – Статистический анализ данных межлабораторного исследования массовой доли *w*, мг/кг, ртути в пробах, представленных в виде неизвестных двойных проб

Параметр	Проба							
	Морковь	Гомогенат рыбы	Грибы ССО	Мука Грахама	Simulated diet E ССО	Норвежский омар	Мидии	TORT-2 ССО
Число лабораторий	12	12	12	12	12	12	12	12
Лаборатории < LOD	8	0	0	9	2	0	0	0
Число выбросов	0	0	1	0	1	0	0	0
Число лабораторий после исключения	0	12	11	0	9	12	12	12
Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	< 0,04	0,104	0,24	< 0,04	0,047	0,57	0,15	0,31
Повторяемость s_r, мг/кг		0,008	0,011		0,009	0,04	0,03	0,046
RSD_r, %		7,4	4,5		20	6,8	21	15
Предел повторяемости r, мг/кг		0,022	0,03		0,026	0,11	0,09	0,13
Воспроизводимость s_R, мг/кг		0,03	0,04		0,015	0,11	0,04	0,057
RSD_R, %		29	16		32	20	24	19
Предел воспроизводимости R, мг/кг		0,084	0,1		0,042	0,31	0,10	0,16
Значение Хорвица R		22	20		23	17	21	19
s_r / s_R		0,27	0,3		0,6	0,35	0,86	0,8
Коэффициент Хорвица R		1,3	0,78		1,4	1,1	1,1	0,96

Таблица А.4 – Статистический анализ данных межлабораторного исследования массовой доли *w*, мг/кг, свинца в пробах, представленных в виде неизвестных двойных проб

Параметр	Проба							
	Морковь	Гомогенат рыбы	Грибы ССО	Мука Грахама	Simulated diet E ССО	Норвежский омар	Мидии	TORT-2 ССО
Число лабораторий	13	13	13	13	13	13	13	13
Лаборатории < LOD	0	0	0	5	0	0	0	0
Число выбросов	0	0	0	0	0	0	0	0
Число лабораторий после исключения	13	13	13	8	13	13	13	13
Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	0,088	2,1	1,5	0,013	0,26	1,14	2,5	0,41
Повторяемость s_r, мг/кг	0,005	0,11	0,2	0,003	0,03	0,07	0,3	0,14
RSD_r, %	5,9	5,0	15	25	10	6,0	13	34
Предел повторяемости r, мг/кг	0,015	0,3	0,6	0,009	0,08	0,19	0,9	0,14
Воспроизводимость s_R, мг/кг	0,010	0,17	0,2	0,006	0,03	0,11	0,4	0,059
RSD_R, %	12	8	16	47	13	9,3	16	33
Предел воспроизводимости R, мг/кг	0,029	0,5	0,7	0,018	0,10	0,31	1,1	0,17
Значение Хорвица R	23	14	15	23	20	16	14	18
s_r / s_R	0,52	0,65	0,92	0,52	0,79	0,62	0,84	2,4
Коэффициент Хорвица R	0,51	0,56	1,0	2,0	0,64	0,59	1,1	1,8

Таблица А.5 – Результаты точности измерения мышьяка, кадмия, ртути и свинца в ССО (Tort-2, NRC Канада) в межлабораторном исследовании

Элемент	Измеренное значение и S_R, мг/кг	Сертифицированное значение и U, мг/кг	Показатель Z-критерий
Мышьяк	21,5 ± 2,5	21,6 ± 1,8	–0,1
Кадмий	28,3 ± 3,6	26,7 ± 0,6	1,6
Ртуть	0,31 ± 0,06	0,27 ± 0,06	2,3
Свинец	0,41 ± 0,06	0,35 ± 0,13	0,1

Библиография

[1] Guidelines for collaborative Study Procedures to Validate Characteristics of a Method of Analysis (1995) J. AOAC Int. 78, 143A-160A
(Руководящие принципы для совместных процедур исследования для подтверждения характеристик метода анализа)

[2] K. Julshamn, A. Måge, H. Skaar Norli, K. Grobecker, L. Jorhem and P. Fecher (2007). Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead by ICP-MS in foods after pressure digestion: NMKL Collaborative study. J. AOAC INTERNATIONAL, 90, 844-856
(Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом ИСП-МС в пищевых продуктах после минерализации под давлением)

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту

Таблица Д.А.1 – Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному европейскому стандарту другого года издания

Обозначение и наименование ссылочного европейского стандарта	Обозначение и наименование европейского стандарта другого года издания	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
EN 13805:2014 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Разложение под давлением	EN 13805:2002 Продукты пищевые. Определение микроэлементов. Разложение под давлением	IDT	СТБ EN 13805-2012 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Разложение под давлением

Ответственный за выпуск *Н. А. Баранов*

Сдано в набор 01.08.2015. Подписано в печать 21.08.2015. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,33 Уч.-изд. л. 0,91 Тираж 2 экз. Заказ 605

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

gost.e-ecolog.ru