

## **ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ**

**Определение следовых элементов**

**Определение содержания свинца, кадмия, цинка, меди, железа и хрома с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) после сухого озонения**

## **ПРАДУКТЫ ХАРЧОВЫЯ**

**Вызначэнне следавых элементаў**

**Вызначэнне змяшчэння свінцу, кадмію, цынку, медзі, жалеза і хрому з дапамогай атамна-абсарбцыйнай спектраметрыі (ААС) пасля сухога азалення**

**(EN 14082:2003, IDT)**

**Издание официальное**

БЗ 12-2011



## 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 22 декабря 2011 г. № 94 в качестве предварительного государственного стандарта Республики Беларусь со сроком действия с 01.07.2012 по 01.07.2014

3 Настоящий предстандарт идентичен европейскому стандарту EN 14082:2003 Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing (Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение содержания свинца, кадмия, цинка, меди, железа и хрома с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) после сухого озоления).

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 предварительный государственный стандарт, и европейского стандарта, на который даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте предстандarta ссылки на европейский стандарт актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

## 4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Срок представления разработчику предстандarta замечаний и предложений, предложений о целесообразности (нецелесообразности) перевода предстандarta в государственный стандарт – до 01.01.2014.

Разработчик: БелГИМ

Адрес: Старовиленский тракт, 93, 220053, г. Минск

Факс: (017) 288-09-38

Телефон: (017) 233-62-63

E-mail: info@belgim.by

© Госстандарт, 2012

Настоящий предстандарт 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 Расчеты .....	5
8 Прецизионность .....	6
9 Протокол испытаний.....	7
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторного испытания.....	8
Библиография.....	14

---

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

---

**ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ****Определение следовых элементов****Определение содержания свинца, кадмия, цинка, меди, железа и хрома с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) после сухого озоления****ПРАДУКТЫ ХАРЧОВЫЯ****Вызначэнне следавых элементаў****Вызначэнне змяшчэння свінцу, кадмію, цынку, медзі, жалеза і хрому з дапамогай атамна-абсарбцыйнай спектравметрыі (ААС) пасля сухога азалення****Foodstuffs****Determination of trace elements****Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing**

---

Дата введения с 2012-07-01

Дата окончания действия 2015-01-01

(Измененная редакция, ИУ ТНПА № 4-2014)

**1 Область применения**

Настоящий предстандарт устанавливает метод определения содержания свинца, кадмия, цинка, меди, железа и хрома в пищевых продуктах с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) после сухого озоления при температуре 450 °С.

Данный метод применяется для определения содержания вышеуказанных элементов в различных видах пищевых продуктов. Этот метод был успешно опробован в ходе межлабораторного испытания, в котором принимали участие 16 лабораторий [1]. Пищевые продукты, для которых метод был валидирован, включают злаки, рыбу, фрукты, печень, молоко и комбинированные продукты.

Конкретные пищевые продукты, на которые распространяются отдельные стандарты, не входят в область применения настоящего предстандarta. Определение наличия других стандартов является задачей химика-аналитика.

**2 Нормативные ссылки**

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

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

**3 Сущность метода**

Образцы подвергают сухому озолению, постепенно повышая температуру до 450 °С. Зола растворяют в соляной кислоте и выпаривают полученный раствор до сухого состояния. Осадок повторно растворяют в азотной кислоте с концентрацией  $c$  (0,1 моль/дм<sup>3</sup>), а содержание металла определяют с помощью процедур атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени или в графитовой печи.

**ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ.** При применении настоящего предстандarta могут использоваться опасные материалы, операции и оборудование. В настоящем предстандarte не рассматриваются все проблемы безопасности, связанные с его применением. Пользователь настоящего предстандarta несет ответственность за соблюдение надлежащих мер предосторожности и обеспечение безопасности здоровья, а также определение применимости регулирующих ограничений до начала применения предстандarta.

## 4 Реактивы

### 4.1 Общие положения

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

**4.2 Соляная кислота**, массовая доля не менее 37 %, приблизительная плотность  $\rho$  (HCl) = 1190 мг/см<sup>3</sup>.

**4.2.1 Соляная кислота**, раствор с концентрацией 6 моль/дм<sup>3</sup>. Доводят 500 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты (4.2) водой до получения объема 1000 см<sup>3</sup>.

**4.3 Азотная кислота**, массовая доля не менее 65 %, приблизительная плотность  $\rho$  (HNO<sub>3</sub>) = 1400 мг/см<sup>3</sup>.

**4.3.1 Азотная кислота**, раствор с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Доводят 7 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты (4.3) водой до получения объема 1000 см<sup>3</sup>.

### 4.4 Стандартные растворы

Примечание – Стандартные растворы для свинца, кадмия, цинка, меди и железа можно приготавливать из металлов или солей металлов. Также допускается использовать стандартные растворы, имеющиеся в продаже. Рекомендуется использовать сертифицированные стандартные растворы. Приготовление следующих стандартных растворов приводится в качестве примера.

**4.4.1 Стандартный раствор свинца**, 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Растворяют 1000 мг свинца в 7 см<sup>3</sup> азотной кислоты (4.3) и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Доводят объем раствора до метки водой.

**4.4.2 Стандартный раствор кадмия**, 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Растворяют 1000 мг кадмия в 14 см<sup>3</sup> воды и 7 см<sup>3</sup> азотной кислоты (4.3) и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Доводят объем раствора до метки водой.

**4.4.3 Стандартный раствор хрома**, 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Растворяют 3735 мг K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в 7 см<sup>3</sup> азотной кислоты (4.3) и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Доводят объем раствора до метки водой.

**4.4.4 Стандартный раствор цинка**, 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Растворяют 1000 мг цинка в 14 см<sup>3</sup> воды и 7 см<sup>3</sup> азотной кислоты (4.3) и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Доводят объем раствора до метки водой.

**4.4.5 Стандартный раствор меди**, 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Растворяют 1000 мг меди в 7 см<sup>3</sup> азотной кислоты (4.3) и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Доводят объем раствора до метки водой.

**4.4.6 Стандартный раствор железа**, 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Растворяют 1000 мг железа в 14 см<sup>3</sup> азотной кислоты (4.3) и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Доводят объем раствора до метки водой.

### 4.5 Калибровочные растворы

#### 4.5.1 Растворы для анализа с использованием графитовой печи

Разбавляют стандартные растворы по 4.4.1 – 4.4.3 азотной кислотой (4.3.1) с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> так, чтобы значения концентрации полученных стандартных растворов находились в линейном диапазоне градуировки определяемого элемента.

#### 4.5.2 Рабочие стандартные растворы для анализа с применением пламени

Разбавляют стандартные растворы по 4.4.4 – 4.4.6 азотной кислотой (4.3.1) с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, получают ряд стандартных растворов в диапазоне концентраций, который охватывает значение концентрации определяемого элемента.

## 5 Аппаратура и оборудование

### 5.1 Общие положения

Вся стеклянная и пластиковая посуда должна быть тщательно очищена и промыта в соответствии с процедурой, изложенной в EN 13804.

**5.2 Атомно-абсорбционный спектрометр** с корректором фона, снабженный автоматическим дозатором образцов/автосэмплером для графитовой печи, горелками для анализа с применением пламени и соответствующей подачей газа.

**5.3 Источники резонансного излучения**, например лампы с полым катодом, для всех анализируемых элементов.

**5.4 Печь** программируемая с термостатом, обеспечивающая поддержание температуры ( $450 \pm 25$ ) °С. Если используется непрограммируемая печь, необходимо отдельное устройство предварительного озоления (см. 5.5 – 5.9).

**5.5 Нагревательная плитка** со ступенчатым регулированием нагрева до температуры 300 °С.

**5.6 Лампа** инфракрасная, мощностью 250 Вт, закрепленная на штативе для реторт таким образом, чтобы можно было регулировать расстояние до плитки.

**5.7 Керамическая панель**, например эксикаторная панель на низкой стойке, диаметром, подходящим для нагревательной плитки.

**5.8 Стеклянная крышка**, например чашка-кристаллизатор, диаметром 185 мм, высотой 100 мм.

**5.9 Промывная склянка**, содержащая серную кислоту для очистки воздуха.

**5.10 Платиновые или кварцевые тигли** вместимостью от 50 до 75 см<sup>3</sup>.

Особое внимание следует уделять тиглям. Кварцевые тигли должны храниться в смеси концентрированной азотной кислоты и воды (1 + 9 частей по объему), затем перед использованием их необходимо промыть деионизированной водой. В случае необходимости, а также перед использованием эти тигли следует прокипятить с добавлением кислоты. Платиновые тигли предпочтительно прокалить, а затем перед использованием прокипятить с добавлением кислоты.

**5.11 Пластиковые бутылки** с водонепроницаемыми крышками вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

## 6 Методика

### 6.1 Предварительная обработка образца

Образец гомогенизируют в соответствии с рекомендациями, изложенными в EN 13804.

### 6.2 Сухое озоление

Отвешивают в тигель необходимое количество образца (обычно от 10 до 20 г) с точностью до 10 мг в зависимости от типа образца. Обрабатывают в соответствии с используемым типом нагревательной печи.

Примечание – Отдельная лаборатория может использовать устройства для озоления при осуществлении их валидации.

#### 6.2.1 Высушивание и озоление в программируемой печи

Тигель с рабочей частью образца помещают в печь, нагретую до температуры не выше 100 °С. Повышая температуру печи не более чем на 50 °С в час, доводят ее до 450 °С. Оставляют образец в печи на ночь. Если существует риск интенсивного кипения, следует убедиться в том, что температура сушки является достаточно низкой, а время сушки – достаточно продолжительным. Продолжают в соответствии с 6.2.3.

**6.2.2 Высушивание и озоление в непрограммируемой печи** с использованием термостата и установкой для сушки и предварительного озоления (нагревательная плитка с керамической панелью и стеклянной крышкой + инфракрасная лампа + промывная склянка с серной кислотой для очистки воздуха).

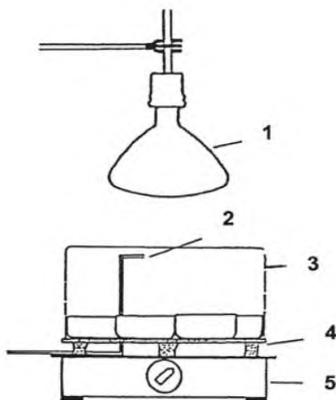
См. рисунок 1.

Примечание – Предпочтительно использовать программируемую печь.

Тигель с рабочей частью образца, закрытый стеклянной крышкой, помещают на керамическую панель и пропускают над образцом очищенный воздух, проходящий через стеклянную трубку. Инфракрасную лампу помещают на расстоянии 30 – 40 см от образца и устанавливают температуру нагревательной плитки около 100 °С. По мере высушивания расстояние уменьшают до полного высыхания образца. Лампа, таким образом, должна находиться прямо на крышке.

Образец подвергают предварительному озолению, медленно и постепенно повышая температуру с помощью инфракрасной лампы и нагревательной плитки. Конечная температура керамической панели должна достичь приблизительно 300 °С. Время, требуемое для предварительного озоления, значительно варьируется в зависимости от типа образца.

Тигель помещают в печь, нагретую до температуры от 200 °С до 250 °С, и, медленно повышая температуру печи не более чем на 50 °С в час, доводят ее до 450 °С. Оставляют образец в печи на ночь.



1 – инфракрасная лампа; 2 – воздух; 3 – стеклянная крышка;  
4 – керамическая панель; 5 – нагревательная плитка

Рисунок 1 – Установка для предварительного озоления образцов

### 6.2.3 Приготовление испытуемого раствора

Тигель с золой вынимают из печи, охлаждают до комнатной температуры. Смачивают содержимое по каплям 1 – 3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и выпаривают ее на водяной бане или нагревательной плитке. Снова помещают тигель в печь при температуре не более 200 °С и постепенно повышают температуру до 450 °С. Продолжают озоление при температуре 450 °С в течение 1 – 2 ч или более. Повторяют эту процедуру до тех пор, пока образец полностью не сгорит, т. е. зола не станет белого/серого цвета или слегка окрашенной (количество необходимых повторений значительно варьируется в зависимости от типа образца). В тигель добавляют 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты (4.2.1), убедившись в том, что вся зола соприкасается с кислотой. Кислоту выпаривают на водяной бане или нагревательной плитке. Растворяют остаток в точном объеме (от 10,0 до 30,0 см<sup>3</sup>) азотной кислоты (4.3.1). Тигель осторожно вращают так, чтобы вся зола соприкасалась с кислотой. Закрывают часовым стеклом и дают образцу постоять в течение 1 – 2 ч. Затем раствор в тигле тщательно перемешивают мешалкой и переносят содержимое в пластиковую бутылку.

**ВНИМАНИЕ.** Образцы с очень высоким содержанием жира и/или сахара следует озолить с большой осторожностью. Образцы с высоким содержанием жира могут легко самовоспламениться. Образцы с высоким содержанием сахара имеют склонность к расширению во время озоления, вследствие чего могут быть потеряны. В таких случаях рекомендуется проводить процедуру предварительного озоления в соответствии с 6.2.2.

С растворами холостых проб обращаются таким же образом, как и с образцами.

## 6.3 Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)

### 6.3.1 Общие положения

То, какой метод применять: с пламенной атомизацией или с атомизацией в графитовой печи, – определяют в зависимости от концентрации анализируемого элемента. По возможности следует применять пламенную атомно-абсорбционную спектрометрию, поскольку данный метод является менее чувствительным к помехам, чем атомно-абсорбционная спектрометрия в графитовой печи. Для определения содержания свинца, кадмия и хрома в пищевых продуктах обычно требуется применение атомно-абсорбционной спектрометрии в графитовой печи. Содержание цинка, меди и железа в большинстве пищевых продуктов может быть определено с помощью пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Примеры длин волн, программ газовых смесей/температуры и других инструментальных параметров, подходящих для каждого элемента, указываются в инструкциях, прилагаемых к оборудованию. Следует всегда применять коррекцию фона, также при определении содержания хрома, если не было доказано, что в этом нет необходимости. При необходимости испытуемые растворы разбавляют азотной кислотой (4.3.1) с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

### 6.3.2 Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

Содержание металлов в образцах устанавливают по градуировочному графику, построенному как минимум по трем стандартам. В таблице 1 приведены примеры инструментальных параметров для пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Таблица 1 – Инструментальные параметры для пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии

Металл	Пламя	Длина волны, нм
Цинк	Воздух – ацетилен, окислительное	213,9
Медь	Воздух – ацетилен, окислительное	324,7
Железо	Закись азота – ацетилен, окислительное	248,3

### 6.3.3 Метод атомно-абсорбционной спектроскопии в графитовой печи

Всегда следует применять метод добавок, если не было доказано, что в этом нет необходимости. Особенно важно, чтобы при применении метода добавок измерения выполнялись в линейном диапазоне. Предпочтительно выполнять измерения аналитического сигнала по площади пика, а не по высоте пика. В таблице 2 приведены примеры инструментальных параметров, применимых к спектрометрам Perkin Elmer/HGA 500<sup>1)</sup>. Температурная программа озоления и атомизации должна быть оптимальной для каждой матрицы.

Таблица 2 – Инструментальные параметры для атомно-абсорбционной спектроскопии в графитовой печи

Металл	Длина волны, нм	Параметр	Этапы программы печи				Объем образца	Графитовая трубка
			Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3	Шаг 4		
Свинец	283,3	Температура, °С	130	450	1900	2500	20·10 <sup>-6</sup> дм <sup>3</sup>	L'von (Львов)
		Время, за которое происходит нагрев, с	10	15	0	2		
		Удерживание, с	30	10	4	2		
Кадмий	228,8	Температура, °С	130	350	1200	2500	10·10 <sup>-6</sup> дм <sup>3</sup>	L'von (Львов)
		Время, за которое происходит нагрев, с	10	15	0	2		
		Удерживание, с	30	10	4	2		
Хром	357,9	Температура, °С	130	1200	2300	2700	20·10 <sup>-6</sup> дм <sup>3</sup>	Пиролитическая
		Время, за которое происходит нагрев, с	1	10	0	2		
		Удерживание, с	19	10	2	3		

Примечание – Отдельная лаборатория может использовать модификаторы матрицы при осуществлении их валидации. При определении содержания свинца и кадмия см. EN 14083:2003 (подраздел 4.7).

## 7 Расчеты

### 7.1 Общие положения

При применении метода атомно-абсорбционной спектроскопии в графитовой печи аналитический сигнал измеряют по площади пика абсорбции, а в случае применения метода пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии используют регистрацию непрерывного сигнала. Измерение концентрации элемента выполняют по установленной градуировочной зависимости. Рассчитывают содержание элемента  $w$  как массовую долю определяемого элемента в миллиграммах на килограмм образца по следующей формуле:

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

где  $w$  – массовая доля определяемого элемента в образце, мг/кг;

$a$  – концентрация определяемого элемента в испытуемых растворах, мг/дм<sup>3</sup>;

$b$  – средняя концентрация определяемого элемента в холостых растворах, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объем испытуемого раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса образца, г.

<sup>1)</sup> Perkin Elmer/HGA 500 – это торговое наименование продукции, поставляемой корпорацией Perkin Elmer, 761 Main Avenue, Norwalk, CT 06859-0226 USA. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего предстандарта и не подразумевает подтверждения названной продукции со стороны CEN.

## СТБ П EN 14082-2003/2011

В случае, если значение  $(a - b)$  меньше предела обнаружения в испытуемом растворе (см. 7.2), значение  $(a - b)$  заменяют значением предела обнаружения в испытуемом растворе для расчета предела обнаружения в образце.

Если проба была разведена, учитывают фактор разведения.

### 7.2 Оценивание предела обнаружения и предела измерения

Предел обнаружения и предел измерения следует определять для каждого элемента в соответствии с EN 13804, учитывая стандартное отклонение, найденное при оценивании за длительный период (см. EN 13804).

## 8 Прецизионность

### 8.1 Общие положения

Подробные сведения о межлабораторном испытании, проведенном с целью определения прецизионности метода, обобщены в приложении А. Значения, полученные в ходе данного межлабораторного испытания, могут быть неприменимы для других, не указанных диапазонов концентраций и матриц.

### 8.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение между двумя независимыми результатами отдельных испытаний, полученными с применением одного метода на идентичных образцах в одной лаборатории одним оператором с использованием одного оборудования в течение короткого интервала времени, не будет превышать предел повторяемости  $r$ , указанный в таблице 3, более чем в 5 % случаев.

### 8.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между двумя результатами отдельных испытаний, полученными с применением одного метода на идентичных образцах в разных лабораториях разными операторами с использованием разного оборудования, не будет превышать предел воспроизводимости  $R$ , указанный в таблице 3, более чем в 5 % случаев.

Таблица 3 – Средние значения, пределы повторяемости и пределы воспроизводимости

Металл	Образец	$\bar{x}$ , мг/кг	$r$ , мг/кг	$R$ , мг/кг
Свинец	Печеночный паштет	0,059		0,051
	Яблочное пюре	0,27		0,26
	Рыбный фарш	0,52		0,29
	Комбинированные рационы D/E <sup>a)</sup>	0,25	0,09	0,13
Кадмий	Печеночный паштет	0,050		0,014
	Рыбный фарш	0,21		0,11
	Пшеничные отруби	0,177		0,056
	Комбинированные рационы D/E <sup>a)</sup>	0,53	0,24	0,31
Цинк	Печеночный паштет	8,8		1,0
	Яблочное пюре	0,70		0,12
	Рыбный фарш	4,5		1,5
	Пшеничные отруби	71,5		14
	Сухое молоко	35,0		7,8
Комбинированные рационы D/E <sup>a)</sup>	37,8	1,9	3,7	
Медь	Печеночный паштет	5,4		1,1
	Яблочное пюре	0,23		0,12
	Рыбный фарш	0,22		0,22
	Пшеничные отруби	8,8		5,6
	Комбинированные рационы D/E <sup>a)</sup>	44,6	4,6	8,8
Железо	Печеночный паштет	24,0		7,6
	Рыбный фарш	6,3		1,2
	Пшеничные отруби	122		36
	Комбинированные рационы D/E <sup>a)</sup>	212	49	64

Окончание таблицы 3

Металл	Образец	$\bar{x}$ , мг/кг	$r$ , мг/кг	$R$ , мг/кг
Хром	Яблочное пюре	0,10		0,12
	Рыбный фарш	0,22		0,12
	Пшеничные отруби	0,021		0,022
	Сухое молоко	0,008		0,010
	Комбинированные рационы D/E <sup>a)</sup>	0,046	0,043	0,043
<sup>a)</sup> См. [2].				

## 9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать как минимум следующие данные:

- a) всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;
- b) применяемый метод испытаний со ссылкой на настоящий предстандарт;
- c) полученные результаты испытаний и единицы измерений, в которых они выражаются;
- d) дату отбора проб и процедуру отбора проб (если известны);
- e) дату окончания анализа;
- f) было ли соблюдено требование к пределу повторяемости;
- g) все подробности рабочего процесса, не установленные в настоящем предстандарте или рассматриваемые как необязательные, наряду с подробными сведениями о любых обстоятельствах, возникших при выполнении метода, которые могли повлиять на результат (ы) испытаний.

**Приложение А**  
(справочное)

**Результаты межлабораторного испытания**

Прецизионность метода была установлена NMKL [1], [5] и подтверждена в ходе межлабораторного испытания, оцененного в соответствии с руководствами Ассоциации химиков-аналитиков (АОАС) по процедурам совместного исследования [3]. Статистические результаты представлены в таблице А.1.

Примечание – Данный метод в ходе межлабораторных испытаний был также проверен для определения никеля. Однако результаты статистической валидации не были приняты как полностью удовлетворительные, и поэтому никель не был включен в настоящий предстандарт.

**Таблица А.1 – Статистические результаты межлабораторных испытаний**

Элемент	Параметр	Образец					
		Печеночный паштет	Яблочное пюре	Рыбный фарш	Пшеничные отруби <sup>а)</sup>	Сухое молоко <sup>а)</sup>	Комбинированные рационы D/E
Свинец	Количество лабораторий	13	12	13	13	12	12
	Количество выбросов (резко выделяющихся значений)	0	0	0	0	3	1
	Количество лабораторий после устранения выбросов	13	12	13	13	9	11
	Среднее значение $\bar{x}$ , мг/кг	0,059	0,27	0,52	0,11	0,025	0,25
	Стандартное отклонение повторяемости $s_r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	0,03
	Относительное стандартное отклонение повторяемости $RSD_r$ , %	–	–	–	–	–	13
	Предел повторяемости $r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	0,09
	Стандартное отклонение воспроизводимости $s_R$ , мг/кг	0,018	0,09	0,10	0,05	0,019	0,05
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости $RSD_R$ , %	31	34	20	48	74	19
	Предел воспроизводимости $R$ , мг/кг	0,051	0,26	0,29	0,15	0,052	0,13
	Значение Горвица $R$	24	19	18	22	21	20
	Показатель Horrat $R$	1,26	1,76	1,13	2,15	3,50	0,95

<sup>а)</sup> Результаты показывают, что средняя концентрация ниже предела измерения метода.

Продолжение таблицы А.1

Элемент	Параметр	Образец					
		Печеночный паштет	Яблочное пюре <sup>а)</sup>	Рыбный фарш	Пшеничные отруби	Сухое молоко <sup>а)</sup>	Комбинированные рационы D/E
Кадмий	Количество лабораторий	14	14	14	14	14	13
	Количество выбросов (резко выделяющихся значений)	2	3	2	3	6	2
	Количество лабораторий после устранения выбросов	12	11	12	11	8	11
	Среднее значение $\bar{x}$ , мг/кг	0,050	0,0016	0,21	0,177	0,0020	0,53
	Стандартное отклонение повторяемости $s_r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	0,09
	Относительное стандартное отклонение повторяемости $RSD_r$ , %	–	–	–	–	–	16,6
	Предел повторяемости $r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	0,24
	Стандартное отклонение воспроизводимости $s_R$ , мг/кг	0,005	0,0011	0,04	0,020	0,0016	0,11
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости $RSD_R$ , %	10	69	19	11	80	21
	Предел воспроизводимости $R$ , мг/кг	0,014	0,0031	0,11	0,056	0,0045	0,31
	Значение Горвица $R$	25	42	20	21	47	18
	Показатель Horrat $R$	0,54	1,74	1,05	0,54	7,86	0,97

<sup>а)</sup> Результаты показывают, что средняя концентрация ниже предела измерения метода.

## СТБ П EN 14082-2003/2011

Продолжение таблицы А.1

Элемент	Параметр	Образец					
		Печеночный паштет	Яблочное пюре	Рыбный фарш	Пшеничные отруби	Сухое молоко	Комбинированные рационы D/E
Цинк	Количество лабораторий	14	14	14	14	14	13
	Количество выбросов (резко выделяющихся значений)	3	5	2	2	2	2
	Количество лабораторий после устранения выбросов	11	9	12	12	12	11
	Среднее значение $\bar{x}$ , мг/кг	8,8	0,70	4,5	71,5	35,0	37,8
	Стандартное отклонение повторяемости $s_r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	0,7
	Относительное стандартное отклонение повторяемости $RSD_r$ , %	–	–	–	–	–	1,8
	Предел повторяемости $r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	1,9
	Стандартное отклонение воспроизводимости $s_R$ , мг/кг	0,4	0,04	0,6	4,9	2,8	1,3
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости $RSD_R$ , %	4,2	6,0	12	6,9	8,0	3,5
	Предел воспроизводимости $R$ , мг/кг	1,0	0,12	1,5	14	7,8	3,7
	Значение Горвица $R$	12	17	13	8,4	9,4	9,5
	Показатель Horrat $R$	0,35	0,40	0,48	0,81	0,86	0,37

Продолжение таблицы А.1

Элемент	Параметр	Образец					
		Печеночный паштет	Яблочное пюре	Рыбный фарш	Пшеничные отруби	Сухое молоко <sup>а)</sup>	Комбинированные рационы D/E
Медь	Количество лабораторий	14	14	14	14	14	13
	Количество выбросов (резко выделяющихся значений)	2	2	1	1	1	1
	Количество лабораторий после устранения выбросов	12	12	13	13	13	12
	Среднее значение $\bar{x}$ , мг/кг	5,4	0,23	0,22	8,8	0,48	44,6
	Стандартное отклонение повторяемости $s_r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	1,6
	Относительное стандартное отклонение повторяемости $RSD_r$ , %	–	–	–	–	–	3,6
	Предел повторяемости $r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	4,6
	Стандартное отклонение воспроизводимости $s_R$ , мг/кг	0,4	0,04	0,08	2,0	0,23	3,1
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости $RSD_R$ , %	7,1	18	35	23	47	6,9
	Предел воспроизводимости $R$ , мг/кг	1,1	0,12	0,22	5,6	0,63	8,8
	Значение Горвица $R$	12	20	20	11	18	9,0
	Показатель Horrat $R$	0,55	0,93	1,87	0,90	2,56	0,77

<sup>а)</sup> Результаты показывают, что средняя концентрация ниже предела измерения метода.

## СТБ П EN 14082-2003/2011

Продолжение таблицы А.1

Элемент	Параметр	Образец				
		Печеночный паштет	Рыбный фарш	Пшеничные отруби	Сухое молоко <sup>а)</sup>	Комбинированные рационы D/E
Железо	Количество лабораторий	14	14	14	14	13
	Количество выбросов (резко выделяющихся значений)	1	3	2	1	1
	Количество лабораторий после устранения выбросов	13	11	12	13	12
	Среднее значение $\bar{x}$ , мг/кг	24,0	6,3	122	1,7	212
	Стандартное отклонение повторяемости $s_r$ , мг/кг	–	–	–	–	18
	Относительное стандартное отклонение повторяемости $RSD_r$ , %	–	–	–	–	8,2
	Предел повторяемости $r$ , мг/кг	–	–	–	–	49
	Стандартное отклонение воспроизводимости $s_R$ , мг/кг	2,7	0,4	13	0,61	23
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости $RSD_R$ , %	11	7,0	11	35	11
	Предел воспроизводимости $R$ , мг/кг	7,6	1,2	36	1,7	64
	Значение Горвица $R$	10	12	7,7	15	7,4
	Показатель Horrat $R$	1,15	0,57	1,46	2,33	1,48

<sup>а)</sup> Результаты показывают, что средняя концентрация ниже предела измерения метода.

Окончание таблицы А.1

Элемент	Параметр	Образец					
		Печеночный паштет <sup>а)</sup>	Яблочное пюре	Рыбный фарш	Пшеничные отруби	Сухое молоко	Комбинированные рационы D/E
Хром	Количество лабораторий	6	6	6	6	6	6
	Количество выбросов (резко выделяющихся значений)	1	1	1	1	1	1
	Количество лабораторий после устранения выбросов	5	5	5	5	5	5
	Среднее значение $\bar{x}$ , мг/кг	0,037	0,10	0,22	0,021	0,008	0,046
	Стандартное отклонение повторяемости $s_r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	0,015
	Относительное стандартное отклонение повторяемости $RSD_r$ , %	–	–	–	–	–	34
	Предел повторяемости $r$ , мг/кг	–	–	–	–	–	0,043
	Стандартное отклонение воспроизводимости $s_R$ , мг/кг	0,023	0,04	0,04	0,008	0,004	0,015
	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости $RSD_R$ , %	62	42	21	38	48	34
	Предел воспроизводимости $R$ , мг/кг	0,064	0,12	0,12	0,022	0,010	0,043
	Значение Горвица $R$	27	19	28	18	27	26
	Показатель Horrat $R$	2,34	1,87	1,01	1,30	1,45	1,32

<sup>а)</sup> Результаты показывают, что средняя концентрация ниже предела измерения метода.

Результаты анализа сертифицированных эталонных материалов в межлабораторном испытании приведены в таблице А.2. Количество лабораторий, оставшихся после устранения выбросов, указано в столбце с обозначением  $n$ . Все результаты выражены в миллиграммах на килограмм. Сертифицированные значения для двух комбинированных рационов D и E приведены в [2].

Таблица А.2 – Оценивание полученных значений относительно сертифицированных значений по Z-показателю

Металл	Комбинированный рацион	Найденное среднее значение	$n$	$s_R$	Подтвержденное среднее значение	$n$	$s_R$	Z-показатель <sup>а)</sup>
Свинец	D	0,212	13	0,039	0,218	11	0,019	–0,5
	E	0,280	11	0,050	0,273	10	0,024	0,4
Кадмий	D	0,506	12	0,055	0,478	11	0,039	1,4
	E	0,550	11	0,149	0,536	13	0,051	0,3
Цинк	D	36,6	12	1,3	37,2	9	4,0	–0,4
	E	39,1	11	1,4	39,5	8	4,0	–0,3
Медь	D	41,4	13	4,2	40,8	9	1,2	0,5
	E	47,8	12	5,2	46,5	9	1,8	0,2
Железо	D	197	13	24	198,9	8	19,8	–0,2
	E	228	12	20	215,6	8	20,2	1,4
Хром	D	0,033	5	0,011	0,036	6	0,013	–0,4
	E	0,059	5	0,018	0,061	6	0,021	–0,2

<sup>а)</sup> Z-показатель соответствует процедуре № 9 NMKL [4].

### Библиография

- [1] Jorhem L. Determination of Metals in Foodstuffs by Atomic Absorption Spectrophotometry after Dry Ashing: NMKL Interlaboratory Study of Lead, Cadmium, Zinc, Copper, Iron, Chromium and Nickel. (1993). Journal of AOAC, 76: 798 – 813  
(Определение содержания металлов в пищевых продуктах с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии после сухого озоления: межлабораторное исследование содержания свинца, кадмия, цинка, меди, железа, хрома и никеля)
- [2] Jorhem L., Storach S., Engman J., Schroder T., and Johansson M. The establishment of certified concentrations of thirteen elements in six composite diet reference materials. SLV Rapport 4/1995. National Food Administration, Box 622, SE-751 26 Uppsala, Sweden  
(Определение подтвержденных концентраций тринадцати элементов в шести эталонных материалах комбинированных рационов)
- [3] 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 процедурам совместного исследования для подтверждения характеристик метода анализа)
- [4] NMLK 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  
(Процедура NMKL № 9. Оценивание результатов, полученных из анализа сертифицированных эталонных материалов)
- [5] NMLK Procedure No. 139. Metals. Determination by atomic absorption spectrometry in foodstuffs. (1991). Nordic Committee on Food Analysis. C/o National Veterinary Institute, Box 8156 Dep., 0033 Oslo, Norway  
(Процедура NMKL № 139. Металлы. Определение с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии в пищевых продуктах)

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

---

Сдано в набор 12.01.2012. Подписано в печать 10.02.2012. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.  
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,09 Уч.- изд. л. 0,83 Тираж 10 экз. Заказ 262

---

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.