

DIN EN 16943



ICS 67.050

Lebensmittel –**Bestimmung von Calcium, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan, Phosphor, Kalium, Natrium, Schwefel und Zink mit ICP-OES;
Deutsche Fassung EN 16943:2017****Foodstuffs –****Determination of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, phosphorus, potassium, sodium, sulfur and zinc by ICP-OES;
German version EN 16943:2017****Produits alimentaires –****Dosage du calcium, du cuivre, du fer, du magnésium, du manganèse, du phosphore, du potassium, du sodium, du soufre et du zinc par ICP-OES;
Version allemande EN 16943:2017**

Gesamtumfang 32 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16943:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik — Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

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

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725 (alle Teile) siehe DIN ISO 5725 (alle Teile)

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725 (alle Teile), *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen*

Deutsche Fassung

Lebensmittel —
Bestimmung von Calcium, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan,
Phosphor, Kalium, Natrium, Schwefel und Zink mit ICP-OES

Foodstuffs —
Determination of calcium, copper, iron,
magnesium, manganese, phosphorus, potassium,
sodium, sulfur and zinc by ICP-OES

Produits alimentaires —
Dosage du calcium, du cuivre, du fer, du magnésium,
du manganèse, du phosphore, du potassium, du sodium,
du soufre et du zinc par ICP-OES

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 20. Februar 2017 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	3
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung.....	5
4 Reagenzien	5
5 Geräte.....	8
6 Durchführung	8
6.1 Probenvorbereitung.....	8
6.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	8
6.2.1 Arbeitsbedingungen der ICP-OES.....	8
6.2.2 Bestimmung mit der ICP-OES	8
6.3 Qualitätskontrolle der Analyse.....	10
7 Berechnung	10
8 Präzision	11
8.1 Allgemeines.....	11
8.2 Wiederholpräzision.....	11
8.3 Vergleichpräzision.....	11
9 Untersuchungsbericht	14
Anhang A (informativ) Spektrale Störungen	15
Anhang B (informativ) Präzisionsdaten.....	18
B.1 Einzelheiten zum Ringversuch.....	18
Literaturhinweise	30

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16943:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik — Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis November 2017, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis November 2017 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Calcium, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan, Phosphor, Kalium, Natrium, Schwefel und Zink in verschiedenen Lebensmitteln mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (en: optical emission spectrometry with inductively coupled plasma, ICP-OES) nach Druckaufschluss.

Dieses Verfahren wurde in einem Ringversuch nach ISO 5725 [1] unter Verwendung von Säuglingsnahrung auf Sojabasis, Käse, Hähnchenfleisch, Weizenmehl, Apfelsaft, Hummer und Milch validiert (siehe Tabelle 1 für die Bereiche der Elemente und Anhang B für die Validierungsdaten).

Für einige Analyt/Matrix-Kombinationen wurden während der Validierungsstudie HorRat-Werte größer als 2 beobachtet.

Tabelle 1 — Validierte Bereiche der Elemente

Element	Bereich mg/kg
Calcium	70 bis 7 178
Kupfer	0,60 bis 16,40
Eisen	0,88 bis 77
Magnesium	45 bis 1 174
Mangan	0,44 bis 5,12
Phosphor	72 bis 9 708
Kalium	605 bis 14 312
Natrium	11 bis 2 220
Schwefel	26 bis 8 542
Zink	0,16 bis 43,5

Auf Europäischer oder Internationaler Ebene können vertikale Normen für die Bestimmung einzelner Mineralstoffe vorliegen, wie z. B. für Milch und Milchprodukte oder für tierische und pflanzliche Fette und Öle [2].

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

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

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

3 Kurzbeschreibung

Nach Aufschluss der Probe mit dem in EN 13805 beschriebenen Druckaufschlussverfahren werden Calcium, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan, Phosphor, Kalium, Natrium, Schwefel und Zink mit der ICP-OES quantitativ bestimmt [2]. Die Aufschlusslösung wird zerstäubt, das Aerosol in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma geleitet, in dem die Elemente atomisiert und zur Strahlung angeregt werden. Die Emissionsstrahlung wird spektral zerlegt und ihre Intensität an elementspezifischen Wellenlängen mit einem Detektorsystem bestimmt. Ionisationsstörungen können unter Einsatz eines Ionisationspuffers minimiert werden.

4 Reagenzien

Die Konzentration der zu bestimmenden Elemente in den Reagenzien und dem Wasser muss hinreichend gering sein, um die Ergebnisse der Bestimmung nicht zu beeinflussen.

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

4.2 Salzsäure, $w = 30 \%$, Dichte = 1,15 g/ml

4.3 Wasserstoffperoxid, $w = 30 \%$

Wasserstoffperoxid (4.3) kann Phosphorsäure als Stabilisierungsmittel enthalten. Phosphorsäurehaltiges Wasserstoffperoxid kontaminiert die Proben mit Phosphor und führt zu falschen Ergebnissen.

4.4 Cäsiumchlorid-Lösung als Ionisationspuffer, z. B. $w = 10 \%$ (siehe 6.2.2)

4.5 Interner Standard, z. B. Scandium, Ytterbium, Yttrium

Abhängig von der Matrix, z. B. bei Proben mit hohem Gesamtsalzgehalt, kann die Anwendung eines internen Standards vorteilhaft sein, um physikalische Störungen (Interferenzen) zu reduzieren. Dabei muss sichergestellt sein, dass durch den internen Standard keine Fehler durch Linieninterferenzen (Linienüberlagerung) entstehen.

ANMERKUNG Sofern ein interner Standard verwendet wird, hat sich gezeigt, dass dieser für alle Elemente des Anwendungsbereichs geeignet ist.

4.6 Stammlösungen, $\rho = 1\,000 \text{ mg/l}$ ²⁾ je Element

Calcium-, Kupfer-, Eisen-, Magnesium-, Mangan-, Phosphor-, Kalium-, Natrium-, Schwefel- und Zink-Einzelementstammlösungen und der verwendete interne Standard.

Die Einzelementstammlösungen dürfen keine mit dieser Methode zu bestimmenden Elemente als Begleitsubstanzen oder Verunreinigungen enthalten, die die Richtigkeit der Ergebnisse beeinflussen könnten.

Alternativ können auch handelsübliche Mischstammlösungen verwendet werden.

4.7 Standardlösungen, $\rho = 100 \text{ mg/l}$ je Element

Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Zink-Standardlösung, hergestellt durch Verdünnen der jeweiligen Stammlösung (4.6).

In einen 50-ml-Messkolben werden 10 ml Wasser vorgelegt, 2 ml Salpetersäure (4.1) zugegeben und die Lösung gemischt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden jeweils exakt 5 ml der Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Zink-Stammlösung (4.6) zupipettiert und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Diese Standardlösungen sind mindestens sechs Monate stabil.

1) w = Massenanteil

2) ρ = Massenkonzentration

4.8 Element-Bezugslösungen

4.8.1 Allgemeines

Die in 4.8.3 bis 4.8.6 angegebenen Konzentrationen der Bezugslösungen sind beispielhaft und müssen gegebenenfalls entsprechend der Geräteempfindlichkeit, der Betrachtungsweise (axial oder radial) und dem zu untersuchenden Konzentrationsbereich modifiziert werden. Die Kalibrierung muss, soweit möglich, im linearen Bereich durchgeführt werden. Zur Kalibrierung sollten mindestens 3, im nichtlinearen Bereich 5 Bezugslösungen unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt werden. Die Konzentration der Reagenzien (Säuren, gegebenenfalls Ionisationspuffer und interner Standard) muss der in der Probenmesslösung entsprechen.

Aus Stabilitäts- und Reinheitsgründen sollten die Phosphor- und Schwefelbezugslösungen getrennt von den Multielement-Bezugslösungen der Kationen angesetzt werden.

4.8.2 Vorbereitung der Messkolben

In einen 100-ml-Messkolben werden 10 ml bis 20 ml Wasser vorgelegt, 10 ml Salpetersäure (4.1) und 2 ml Salzsäure (4.2) hinzugegeben und die Lösung gemischt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Stamm- (4.6) und Standardlösungen (4.7) zupipettiert. Bei Verwendung eines Ionisationspuffers werden 10 ml 10 %iger Cäsiumchlorid-Lösung (4.4) zugegeben. Bei Verwendung eines internen Standards (4.5) wird die entsprechende Menge zugegeben. Alternativ kann der Ionisationspuffer und/oder der interne Standard bei der Messung über ein Y-Stück in den Probenstrom gepumpt werden.

Diese Bezugslösungen sind einen Monat stabil.

Die folgenden Angaben unter 4.8.3 bis 4.8.6 sind beispielhaft und müssen gegebenenfalls entsprechend der Geräteempfindlichkeit und der ausgewählten Emissionswellenlänge, sowie der Betrachtungsweise (axial oder radial) angepasst werden.

4.8.3 Bezugslösung 1

Die folgenden Mengen der Stammlösungen (4.6) werden in den vorbereiteten 100-ml-Messkolben (4.8.2) pipettiert:

- 2,0 ml Calcium $\rightarrow^3) \rho = 20 \text{ mg/l Calcium};$
- 1,0 ml Magnesium $\rightarrow \rho = 10 \text{ mg/l Magnesium};$
- 2,0 ml Kalium $\rightarrow \rho = 20 \text{ mg/l Kalium};$
- 1,0 ml Natrium $\rightarrow \rho = 10 \text{ mg/l Natrium}.$

Zusätzlich werden die folgenden Mengen der Standardlösungen (4.7) in den gleichen Messkolben pipettiert und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt:

- 0,50 ml Kupfer $\rightarrow \rho = 0,5 \text{ mg/l Kupfer};$
- 0,50 ml Eisen $\rightarrow \rho = 0,5 \text{ mg/l Eisen};$
- 0,50 ml Mangan $\rightarrow \rho = 0,5 \text{ mg/l Mangan};$
- 0,50 ml Zink $\rightarrow \rho = 0,5 \text{ mg/l Zink}.$

3) Das Symbol „ $\rightarrow$ “ bedeutet: „dies führt zu einer Massenkonzentration von“

4.8.4 Bezugslösung 2

Die folgenden Mengen der Stammlösungen (4.6) werden in den vorbereiteten 100-ml-Messkolben (4.8.2) pipettiert:

- 10,0 ml Calcium $\rightarrow \rho = 100 \text{ mg/l Calcium};$
- 5,0 ml Magnesium $\rightarrow \rho = 50 \text{ mg/l Magnesium};$
- 10,0 ml Kalium $\rightarrow \rho = 100 \text{ mg/l Kalium};$
- 5,0 ml Natrium $\rightarrow \rho = 50 \text{ mg/l Natrium}.$

Zusätzlich werden die folgenden Mengen der Standardlösungen (4.7) in den gleichen Messkolben pipettiert und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt:

- 2,0 ml Kupfer $\rightarrow \rho = 2,0 \text{ mg/l Kupfer};$
- 2,0 ml Eisen $\rightarrow \rho = 2,0 \text{ mg/l Eisen};$
- 2,0 ml Mangan $\rightarrow \rho = 2,0 \text{ mg/l Mangan};$
- 2,0 ml Zink $\rightarrow \rho = 2,0 \text{ mg/l Zink}.$

4.8.5 Bezugslösung 3

Die folgenden Mengen der Stammlösungen (4.6) werden in den vorbereiteten 100-ml-Messkolben (4.8.2) pipettiert:

- 20,0 ml Calcium $\rightarrow \rho = 200 \text{ mg/l Calcium};$
- 10,0 ml Magnesium $\rightarrow \rho = 100 \text{ mg/l Magnesium};$
- 20,0 ml Kalium $\rightarrow \rho = 200 \text{ mg/l Kalium};$
- 10,0 ml Natrium $\rightarrow \rho = 100 \text{ mg/l Natrium}.$

Zusätzlich werden die folgenden Mengen der Standardlösungen (4.7) in den gleichen Messkolben pipettiert und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt:

- 5,0 ml Kupfer $\rightarrow \rho = 5,0 \text{ mg/l Kupfer};$
- 5,0 ml Eisen $\rightarrow \rho = 5,0 \text{ mg/l Eisen};$
- 5,0 ml Mangan $\rightarrow \rho = 5,0 \text{ mg/l Mangan};$
- 5,0 ml Zink $\rightarrow \rho = 5,0 \text{ mg/l Zink}.$

4.8.6 Phosphor- und Schwefel-Bezugslösungen

Die folgenden Mengen an Stammlösungen (4.6) werden in den vorbereiteten 100-ml-Messkolben (4.8.2) pipettiert und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt:

- je 1,0 ml jeweils Phosphor und Schwefel $\rightarrow \rho = 10,0 \text{ mg/l Phosphor und Schwefel};$
- je 5,0 ml jeweils Phosphor und Schwefel $\rightarrow \rho = 50,0 \text{ mg/l Phosphor und Schwefel};$
- je 10,0 ml jeweils Phosphor und Schwefel $\rightarrow \rho = 100,0 \text{ mg/l Phosphor und Schwefel}.$

4.9 Nullwertlösung

Die Nullwertlösung enthält Wasser, 10 ml Salpetersäure (4.1), 2 ml Salzsäure (4.2), gegebenenfalls 10 ml Cäsiumchloridlösung (4.4) und eine entsprechende Menge des internen Standards (4.5) in 100 ml.

5 Geräte

5.1 Allgemeines

Alle Geräte und Laborutensilien, die direkt mit der Probe und den eingesetzten Lösungen in Berührung kommen, müssen zur Minimierung des Blindwertes sorgfältig nach EN 13804 vorbehandelt/gereinigt werden.

5.2 ICP-OES, optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Argonplasma, Probenzuführungs- und Zerstäubungssystem sowie Gerätesteuierungs- und Auswertungseinheit.

6 Durchführung

6.1 Probenvorbereitung

Die Probe wird nach EN 13805 in einem Druckaufschluss mineralisiert.

Bei trockenen, pulverförmigen oder rieselfähigen Materialien (Wassergehalt unter 20 %) werden, bezogen auf eine Untersuchungsprobe von 400 mg, 2 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wird intensiv gemischt, damit die Probe gut im Wasser aufgeschlämmt ist. Salpetersäure (4.1) wird zugegeben und die Lösung wird gemischt. Zur Bestimmung von Eisen werden, zusätzlich zu der Salpetersäure (4.1), zur Vermeidung von Adsorptionsverlusten 0,5 ml bis 1 ml Salzsäure (4.2) in das Aufschlussgefäß gegeben. Die Menge der Salzsäure hängt von der Menge der verwendeten Salpetersäure ab. Die Salzsäure darf nicht vor/erst nach Beendigung/Abklingen der durch die Salpetersäure verursachten Spontanreaktion zugegeben werden. Unmittelbar nach Zugabe der Salzsäure wird das Aufschlussgefäß verschlossen. Der Druckaufschluss sollte kurz danach gestartet werden. Die Aufschlussbedingungen richten sich nach den Angaben des Geräteherstellers, der Reaktivität der Probe, der maximalen Druckstabilität des Aufschlussgefäßes und der erreichbaren Temperatur.

ANMERKUNG Durch den Zusatz von Salzsäure beim Aufschluss wird die Richtigkeit der Bestimmung der anderen Elemente nicht beeinträchtigt.

Die nach dem Druckaufschluss nach EN 13805 erhaltene Aufschlusslösung wird auf ein definiertes Volumen, z. B. 20 ml, aufgefüllt. Sie kann für die nachfolgenden Elementbestimmungen direkt oder nach Verdünnung eingesetzt werden. In allen Messlösungen muss die gleiche Konzentration an Säuren, gegebenenfalls internem Standard und Ionisationspuffer vorhanden sein wie in den Bezugslösungen.

6.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

6.2.1 Arbeitsbedingungen der ICP-OES

Es ist sicherzustellen, dass das Gerät entsprechend den Herstellerangaben eingestellt und das Plasma gezündet wird. Nach ausreichender Aufwärmung und Stabilisierung des Gerätes werden die Einstellungen optimiert [3], [4].

6.2.2 Bestimmung mit der ICP-OES

Nach der Optimierung des Gerätes werden die Messungen gestartet. Für die Bestimmung der Elemente und der internen Standards (Tabelle 3) werden die folgenden Wellenlängen (Tabelle 2) empfohlen; die Wellenlängen wurden auf mögliche Störungen überprüft (siehe Tabelle A.1). Die Angaben der Wellenlängen in den gerätespezifischen Spektrenbibliotheken können abweichen. Es können weitere Wellenlängen verwendet werden, allerdings müssen diese im Einzelfall auf mögliche Störungen geprüft werden.