

DIN EN ISO 21424

ICS 67.100.10

Einsprüche bis 2020-03-10

Entwurf

**Milch, Milcherzeugnisse, Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmittel
für Erwachsene –
Bestimmung von Mineralien und Spurenelementen –
Verfahren mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie
(ICP-MS) (ISO 21424:2018);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 21424:2020**

Milk, milk products, infant formula and adult nutritionals –
Determination of minerals and trace elements –
Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method (ISO 21424:2018);
German and English version prEN ISO 21424:2020

Lait, produits laitiers, formules infantiles et produits nutritionnels pour adultes –
Détermination de la teneur en minéraux et en oligo-éléments –
Méthode par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-SM)
(ISO 21424:2018);
Version allemande et anglaise prEN ISO 21424:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-01-10 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 89 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Der Text von ISO 21424:2018 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34 „Food products“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 21424:2020 durch das Technische Komitee CEN/TC 302 „Milch und Milcherzeugnisse — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ übernommen, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-05-13 AA „Milch und Milcherzeugnisse - Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 1042	siehe	DIN EN ISO 1042
ISO 5725-2:1994	siehe	DIN ISO 5725-2:2002-12

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Meßkolben*

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

**Milch, Milcherzeugnisse, Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmittel
für Erwachsene — Bestimmung von Mineralien und Spurenelementen —
Verfahren mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)
(ISO 21424:2018)**

Lait, produits laitiers, formules infantiles et produits nutritionnels pour adultes — Détermination de la teneur en minéraux et en oligo-éléments — Méthode par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-SM) (ISO 21424:2018)

Milk, milk products, infant formula and adult nutritionals — Determination of minerals and trace elements — Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method (ISO 21424:2018)

ICS:

Deskriptoren

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

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Reagenzien	7
6 Herstellung der Standards und Lösungen	8
6.1 Tensidlösung (optional, annähernd 5 %)	8
6.2 Salpetersäure-Spüllösung für den Autosampler-Spülanschluss, 2 %	8
6.3 Arbeitslösung für die P/A-Faktor-Abstimmung	9
6.4 Lösungen für die Kalibrierblindprobe (Cal Blk, en: calibration blank) und die Herstellungsblindprobe (PB, en: preparation blank)	9
6.5 Satz von Kalibrierstandardlösungen	9
7 Prüfeinrichtung	10
8 Vorbereitung der Analysenprobe	10
9 Bestimmung	12
10 Berechnung	13
11 Präzisionsdaten	14
11.1 Allgemeines	14
11.2 Wiederholpräzision	14
11.3 Vergleichpräzision	14
12 Prüfbericht	14
Anhang A (informativ) Präzisionsdaten	15
A.1 Allgemeines	15
A.2 Präzisionsdaten für Milch, Milcherzeugnisse, Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmittel für Erwachsene	18
Literaturhinweise	52

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 21424:2018 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34 „Food products“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 21424:2020 durch das Technische Komitee CEN/TC 302 „Milch und Milcherzeugnisse – Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ übernommen, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 21424:2018 wurde von CEN als prEN ISO 21424:2020 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34, *Food products*, Unterkomitee SC 5, *Milk and milk products* und der International Dairy Federation (IDF) in Zusammenarbeit mit AOAC INTERNATIONAL erarbeitet.

Es wird von ISO und IDF gemeinsam und gesondert durch AOAC INTERNATIONAL veröffentlicht. Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist dem amtlichen Verfahren der AOAC „Official Method 2015.06: *Minerals and Trace Elements in Infant Formula*“ gleichwertig.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html abrufbar.

IDF (die **International Dairy Federation**) ist eine gemeinnützige Privatwirtschaftsorganisation, die die Interessen diverser interessierter Parteien der Milchwirtschaft weltweit vertritt. Die Mitglieder der IDF sind in Nationalen Komitees organisiert, bei denen es sich um nationale Verbände von Vertretern der in der Milchwirtschaft tätigen nationalen Interessengruppen, einschließlich Milchbauern, milchverarbeitender Industrie, Milcherzeugnislieferern, Wissenschaftlern und Regierungen/Lebensmittelüberwachungsbehörden, handelt.

ISO und IDF arbeiten in allen Angelegenheiten der Normung zu den Probenahme- und Analyseverfahren für Milch und Milcherzeugnisse eng zusammen. Seit 2001 veröffentlichen ISO und IDF ihre Internationalen Normen gemeinsam unter Verwendung der Logos und Bezugsnummern beider Organisationen.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. IDF ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Dieses Dokument wurde vom IDF Standing Committee on Analytical Methods for Composition und vom Technischen Komitee ISO/TC 34, *Food products*, Unterkomitee SC 5, *Milk and milk products*, in Zusammenarbeit mit AOAC INTERNATIONAL erarbeitet.

Es wird von ISO und IDF gemeinsam und gesondert durch AOAC INTERNATIONAL veröffentlicht. Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist dem amtlichen Verfahren der AOAC „Official Method 2015.06: *Minerals and Trace Elements in Infant Formula*“ gleichwertig. Sämtliche Arbeiten wurden von der ISO/IDF-Aktionsgruppe zu C40 des Standing Committee on Analytical Methods for Composition unter Federführung ihres Projektleiters, Herrn H. Cruijssen (NL), durchgeführt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren für die quantitative Bestimmung von Calcium (Ca), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Phosphor (P), Kalium (K), Natrium (Na), Zink (Zn), Chrom (Cr), Molybdän (Mo) und Selen (Se) mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) fest.

Dieses Verfahren ist anwendbar für die Bestimmung aller 12 Elemente in Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmittel für Erwachsene. Das Verfahren ist auch auf Milch, Milchpulver, Molkepulver, Butter und Käse anwendbar, allerdings mit Ausnahme der Bestimmung von Cr, weil die Cr-Ergebnisse sämtlich unterhalb der Quantifizierungsgrenze lagen und die Vergleichpräzision in diesen Matrices nicht bestimmt werden konnte [1]. Bei dem vorliegenden Verfahren handelt es sich um eine Erweiterung von ISO 20649 | IDF 235 (AOAC 2011.19 [2]), die nur für Cr, Mo und Se in Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmitteln für Erwachsene validiert wurde.

Die in Tabelle 1 angegebenen Bereiche werden abgedeckt (siehe auch Tabelle A.1).

Tabelle 1 — Analytische Bereiche

	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	P	K	Na	Zn	Cr	Se	Mo
Unterer analytischer Bereich ^a , in mg/100 g	3	0,002	0,04	0,7	0,002	3	3	2	0,07	0,002	0,000 6	0,000 2
Oberer analytischer Bereich ^a , in mg/100 g	1 280	1,2	20	110	1,0	800	2 000	850	18	0,16	0,05	0,10
^a Die Konzentrationen gelten für: — Milch und flüssige Fertignahrung im Istzustand bei Verwendung einer typischen Probengröße von 1 g je Endvolumen der analytischen Lösung von 50 ml; und — wiederaufbereitetes Milchpulver, wiederaufbereitetes Säuglingsnahrungspulver und wiederaufbereitete pulverförmige Nahrungsergänzungsmittel für Erwachsene (25 g in 200 g Wasser) bei Verwendung einer typischen Probengröße von 1,8 g des wiederaufbereiteten halbflüssigen Breis je Endvolumen der analytischen Lösung von 50 ml. Bereiche für nicht wiederaufbereitete Milchproduktezutaten (Butter, Käse, Molkepulver, Molkenproteinkonzentrat) werden von diesen Werten ausgehend, basierend auf der für die Zutat verwendeten Probengröße, proportional aufwärts angepasst. Werden z. B. 0,3 g Käse aufgeschlossen, so werden die Bereiche 1 g/0,3 g = 3,3 Mal höher.												

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

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

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

4 Kurzbeschreibung

Der in einem Mikrowellengefäß befindlichen Probe werden Salpetersäure, interner Standard und Wasserstoffperoxid zugegeben, und die Proben werden bei 200 °C unter Anwendung eines vorprogrammierten temperaturgeregelten Aufschlussverfahrens aufgeschlossen. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid hilft, die Kohlenstoff- und Stickstoffoxidgehalte im Digestat zu verringern. Die Anwesenheit von Kohlenstoff in den Proben führt zu einer Verstärkung des Se-Signals. Um die Matrices der Proben einander anzugleichen, wird sowohl den Standardlösungen als auch dem Digestat vor der Analyse Kohlenstoff in Form von Methanol zugegeben. Ein Ionisationspuffer ist nicht notwendig, weil die Multielement-Standards und -Proben immer signifikante Mengen der leicht ionisierbaren Elemente enthalten. Als interne Standards werden Germanium (Ge, für 11 Elemente) und Tellur (Te nur für Se) verwendet. Die Analyse erfolgt mittels ICP-MS. Mehratomige Interferenzen bei den massearmen Elementen werden durch Analyse im He-Kollisionsmodus mit Hilfe der Unterscheidung nach der kinetischen Energie (KED, en: kinetic energy discrimination) verringert oder eliminiert. Für Se-Messungen wird wegen der höheren Empfindlichkeit der H₂-Gas-Modus bevorzugt. Die Quantifizierung der 12 Elemente erfolgt im Wesentlichen gleichzeitig durch Vergleich der Responsverhältnisse von Analyt und internem Standard in den unbekannten Proben mit einer Standardkurve, die anhand der Responsverhältnisse von Kalibrierstandards erstellt wurde.

5 Reagenzien

WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments kann den Umgang mit gefährlichen Substanzen und Ausrüstungsteilen und die Ausführung gefährlicher Arbeitsgänge einschließen. Diese Norm erhebt nicht den Anspruch, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Dokuments, geeignete Verhaltensregeln zur Sicherheit und Gesundheit festzulegen.

- 5.1 **Methanol** mit einer Reinheit $\geq 99,99$ %, Reinheitsgrad analysenrein.
- 5.2 **Salpetersäure (HNO₃)**, konzentriert, Reinheitsgrad hochrein.
- 5.3 **Salpetersäure (HNO₃)**, konzentriert, spurenmäßig.
- 5.4 **H₂O₂**, mit einem Volumenanteil von 30 %, ACS-Reinheitsgrad.
- 5.5 **Laborwasser**, metallfrei, frei von organischen Stoffen, pyrogenfrei, gefiltert mit 18 MΩ-cm.
- 5.6 **Tensid**, z. B. Tergitol®¹ Typ 15-S-9, Sigma oder ein gleichwertiges Tensid (optional).
- 5.7 **Argongas** mit einer Reinheit $\geq 99,996$ %.
- 5.8 **Heliumgas** mit einer Reinheit $\geq 99,999$ 9 %.
- 5.9 **Wasserstoffgas** mit einer Reinheit $\geq 99,999$ 5 %, für Se-Analysen (empfohlen).

1 Tergitol® ist ein Beispiel für ein geeignetes, im Handel erhältliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO oder IDF.

5.10 Multielement-Standard-Stammlösung.

NIST oder auf NIST rückführbar, diese enthält Se mit einer Massenkonzentration $\rho = 20 \mu\text{g/l}$; Cr und Mo mit $40 \mu\text{g/l}$; Mn und Cu mit $0,25 \text{ mg/l}$; Zn mit 1 mg/l ; Fe mit $2,5 \text{ mg/l}$; Mg mit 10 mg/l ; P mit 25 mg/l ; Ca und K mit 50 mg/l und Na mit 25 mg/l in $2 \% \text{ HNO}_3$ + Flusssäure(HF)-Spuren. Diese Standard-Stammlösung verfällt mit dem vom Hersteller angegebenen Datum.

5.11 Interne Multielement-Standard-Stammlösung (ISTD-Stamm).

NIST oder auf NIST rückführbar, diese enthält Ge und Te mit 5 mg/l in $2 \% \text{ HNO}_3$ + HF-Spuren. Diese Standard-Stammlösung verfällt mit dem vom Hersteller angegebenen Datum.

5.12 Stammlösungen für die Feinabstimmung und die Puls/Analog(P/A)-Faktor Feinabstimmung.

NIST oder auf NIST rückführbar, diese enthält verschiedene Elemente auf den vom Hersteller empfohlenen Konzentrationsniveaus. Da mit Hilfe dieses Verfahrens die Hauptelemente in für ein ICP-MS vergleichsweise hohen Konzentrationen bestimmt werden, ist es wichtig, die benötigten Lösungen und das Verfahren verstehen, um qualitativ hochwertige Kalibrierkurven zu erhalten, die für den Betrieb des Detektors sowohl im Pulszahl- als auch im Analogmodus geeignet sind. Vorschriftsmäßig kalibrierte Messgeräte liefern die Linearitätsanforderungen des Verfahrens, z. B., dass Kalibrierrückstände weniger als 4% betragen, siehe Abschnitt 9.

5.13 Qualitätskontrollprobe (QCS, en: quality control sample).

Standard-Referenzmaterial (SRM)² 1849a² Pulverförmiges Hybriderzeugnis auf Milchbasis mit zertifizierten Werten für Ca, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, P, K, Se, Na und Zn, das als Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmittel für Erwachsene fungiert. Wird in Einheiten von 10 Päckchen geliefert, die jeweils annähernd 10 g des Materials enthalten. Dies ist das für diese Analyse empfohlene Kontrollmaterial, es dürfen aber ersatzweise auch andere geeignete SRM verwendet werden.

6 Herstellung der Standards und Lösungen

6.1 Tensidlösung (optional, annähernd 5%)

In eine 1-l-Flasche aus Kunststoff, die einen mit Polytetrafluorethylen (PTFE) ummantelten Rührstab enthält, annähernd 700 ml Laborwasser geben. Die Flasche auf einen Magnetrührer stellen und den Rührvorgang mit mittlerer Geschwindigkeit starten. Langsam 50 ml des Tensids aus einem Messzylinder zugeben. Nachdem das Tensid gelöst wurde, die Flasche mit Laborwasser auf annähernd 1000 ml auffüllen. In eine 1-l-Kunststoffflasche überführen, die mit einem aus PTFE bestehenden Dispenser mit von 1 ml bis 10 ml einstellbarem Volumen ausgerüstet ist. Diese Lösung wird der Autosampler-Spüllösung zugesetzt, um die Bildung von Rückständen in der Sprühkammer auf ein Mindestmaß zu verringern. Ansonsten hat sie keinen Einfluss auf die Analyse. Verfall: nach 6 Monaten. Bei Raumtemperatur lagern.

6.2 Salpetersäure-Spüllösung für den Autosampler-Spülanschluss, 2%

20 ml konzentrierte Salpetersäure (5.2) werden mit 20 ml Tensidlösung (6.1) und Laborwasser gemischt, um ein Gesamtvolumen von 1000 ml zu erhalten. Verfall: nach 3 Monaten. Bei Raumtemperatur lagern.

2 SRM 1849a ist der Handelsname eines beim National Institute of Standards and Technology (NIST) erhältlichen Produkts. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO oder IDF. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

6.3 Arbeitslösung für die P/A-Faktor-Abstimmung

Die Stammlösungen für die P/A-Faktor-Abstimmung (oder gleichwertige Lösungen) werden bis zu der vom Hersteller für die Verwendung mit dem betreffenden Gerät empfohlenen Verdünnungsstufe mit Laborwasser verdünnt und/oder vereinigt. Verfall: nach 6 Monaten. Bei Raumtemperatur lagern.

6.4 Lösungen für die Kalibrierblindprobe (Cal Blk, en: calibration blank) und die Herstellungsblindprobe (PB, en: preparation blank)

Einem 50-ml-Messkolben annähernd 15 ml Laborwasser zugeben. 5 ml Salpetersäure (5.2) (mit Hilfe des Flaschendispensers oder einer Pipette) in denselben Messkolben geben. 0,5 ml der ISTD-Stammlösung und 0,5 ml Methanol (5.1) (mit Hilfe der kalibrierten Digitalpipette) pipettieren. Mit Laborwasser auf das vorgesehene Volumen verdünnen. Diese Lösung dient sowohl als Kalibrierblindprobe (Cal Blk) als auch als Herstellungsblindprobe (PB). Für die Proben sind dieselben Reagenzienchargen zu verwenden. Verfall: nach 2 Tagen. Bei Raumtemperatur lagern.

6.5 Satz von Kalibrierstandardlösungen

Die Standardlösungen Cal Blk, Cal Std 1, Cal Std 2, Cal Std 3 und Cal Std 4 durch Pipettieren von 0 ml, 1,00 ml, 5,00 ml, 20,00 ml bzw. 40,00 ml der Multielement-Standard-Stammlösung mit Hilfe einer Vollpipette (7.10) in getrennte 50-ml-Messkolben oder Probenröhrchen herstellen. Jedem Messkolben 0,5 ml der ISTD mit einer (am Einsatzort auf eine Fehlergrenze von 0,8 % kalibrierten) Vollpipette (7.10) oder Digitalpipette, 5 ml Salpetersäure (5.2) (mit Hilfe eines Repipettierers oder eines PTFE-Flaschendispensers) und 0,5 ml Methanol (5.1) zugeben. Die Messkolben bis zum vorgesehenen Volumen mit Laborwasser auffüllen. Verfall: nach 2 Tagen. Bei Raumtemperatur lagern. Die in den Kalibrierstandardlösungen enthaltenen Analyt- und ISTD-Konzentrationen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2 — Konzentrationen der Standards und ISTD in Kalibrierstandardlösungen

	Kalibrier-blindprobe	Kalibrier-standard (1)	Kalibrier-standard (2)	Kalibrier-standard (3)	Kalibrier-standard (4)	ISTD ^a
Na, mg/l	0	0,500	2,50	10,0	20,0	Ge
Mg, mg/l	0	0,200	1,00	4,00	8,00	Ge
P, mg/l	0	0,500	2,50	10,0	20,0	Ge
K, mg/l	0	1,00	5,00	20,0	40,0	Ge
Ca, mg/l	0	1,00	5,00	20,0	40,0	Ge
Cr, µg/l	0	0,800	4,00	16,0	32,0	Ge
Mn, mg/l	0	0,005 00	0,025 0	0,100	0,200	Ge
Fe, mg/l	0	0,050 0	0,250	1,00	2,00	Ge
Cu, mg/l	0	0,005 00	0,025 0	0,100	0,200	Ge
Zn, mg/l	0	0,020 0	0,100	0,400	0,800	Ge
Se, µg/l	0	0,400	2,00	8,00	16,0	Te
Mo, µg/l	0	0,800	4,00	16,0	32,0	Ge

^a Interner Standard (ISTD) zugegeben bei 50 µg/l.

7 Prüfeinrichtung

7.1 Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma.

Dieses muss über Quarz-Sprühkammer, Quarzbrenner, Ni/Pt-Probenkegel, Ni/Pt-Siphonkegel, Autosampler und Drucker verfügen. Das ICP-Massenspektrometer muss mit Kollisionsreaktionszellen (CRC, en: collision reaction cell) ausgerüstet sein. In zwei getrennten Ringversuchsstudien lieferten vier verschiedene von drei großen Anbietern stammende Modelle von ICP-MS-Geräten gleichwertige Leistungen [1][2].

7.2 Mikrowellenofen.

Handelsübliche Mikrowelle, die für den Laboreinsatz mit Temperaturen von 0 °C bis 300 °C ausgelegt ist, über ein geschlossenes Gefäßsystem verfügt und deren Temperaturanstieg regelbar ist. Es sind die vom Hersteller empfohlenen Gefäße zu verwenden. In der Ringversuchsstudie lieferten fünf verschiedene Mikrowellenmodelle gleichwertige Leistungen [1].

VORSICHT — Der Mikrowellenbetrieb bedingt den Umgang mit heißen und unter Druck stehenden Säurelösungen. Angemessenen Gesichtsschutz und Laborkleidung tragen.

7.3 Wasserstoffgenerator, empfohlen für eine bessere Se-Empfindlichkeit.

Bedarfsgerechte Bereitstellung von Wasserstoff mit einer Reinheit von > 99,999 % mit > 150 ml/min. Alternativ darf ein Hochdruckzylinder (mit einer Reinheit von 99,999 %) verwendet werden.

7.4 Magnetrührplatte und PTFE-ummantelte Magnetrührstäbe.

7.5 Analysenwaage.

7.6 Abzug.

7.7 Übliche Laborgeräte aus Glas/Kunststoff.

7.8 Repipettierer, 50 ml.

7.9 Flaschenaufsatzdispenser, PTFE, mit auf 0,5 ml bis 5 ml einstellbarem Volumen.

7.10 Vollpipetten der Klasse A nach ISO 1042 [3], in verschiedenen Größen.

7.11 Digitalpipetten, 1 ml, einstellbar auf eine Abgabemenge von 500 µl mit einer Fehlergrenze von besser als 0,8 % und einer Präzision von besser als 0,2 % relative Standardabweichung (RSD, en: relative standard deviation).

8 Vorbereitung der Analysenprobe

Zur Bestimmung aller 12 Elemente ist nur eine Probe herzustellen bzw. vorzubereiten.

ANMERKUNG ISO 20649 | IDF 235 [4] verlangt für Cr, Mo und Se die Entnahme von Doppelproben und eine Mittelung von deren Ergebnissen, es wurde jedoch in einer zweiten Ringversuchsstudie mit dem in diesem Dokument beschriebenen 12-Elemente-Verfahren, bei der nur eine Probe analysiert wurde, eine vergleichbare Vergleichpräzision erhalten [1].

Die Analysenteilproben werden auf 0,000 1 g in Probengefäße eingewogen. Bei flüssigen Erzeugnissen (einschließlich Milch) beträgt die Masse der Analysenteilprobe 1,0 g. Flüssige Proben müssen gründlich geschüttelt werden (5 min in einem mechanischen Schüttelgerät sind angemessen), worauf der Behälter geöffnet und der Inhalt in einen Kunststoffbehälter gegeben wird, in den ein Magnetrührstab gehalten wird. Während des Rührens wird die Probe von 1 g mit Hilfe einer Einmalpipette für das direkte Wägen in das ausgewogene Mikrowellengefäß abgezogen. Im Falle von Ingredienzien, wie z.B. Molkepulver oder Molkeneiweißkonzentrat, ist eine direkte Masse von 0,3 g zu verwenden.

Im Falle pulverisierter Erzeugnisse, einschließlich Vollmilchpulver, hat die Analysenteilprobe eine Einwaage von 0,20 g einer Pulverprobe, die einer aus 25 g Pulver und 200 g (60 °C) warmem Laborwasser bestehenden Wiederaufbereitung (d. h. 1,8 g der 11,1-%-Wiederaufbereitung) entnommen werden sollten.

Im Falle von Butter oder verarbeitetem Käse (es ist ein schimmelfreier Teil zu entnehmen) wird eine direkte Masse von 0,3 g verwendet.

Nach dem Wägen der Probe werden mit Hilfe einer Digitalpipette 0,5 ml der ISTD-Stammlösung, 5 ml Salpetersäure (5.2) und 2 ml 30 %iges Wasserstoffperoxid zugegeben.

Die mit Hilfe der Standards hergestellte PB/Cal Blk-Lösung ist die richtige Proben-Blindprobe für dieses Verfahren. Besonders gilt, dass diese Proben-Blindprobe nicht in der Mikrowelle aufgeschlossen werden darf, weil dies zu einer Verunreinigung der Blindprobe führen kann [5]. Die für die Zugabe der ISTD-Lösung zu verwendende Digitalpipette muss am Einsatzort kalibriert werden, um sicherzustellen, dass sie ein Volumen von 0,500 ml mit einer Fehlergrenze von besser als 0,8 % und einer Präzision von besser als 0,2 % RSD abgibt.

Die Gefäße sind zu verschließen und in den Mikrowellenofen zu stellen. Danach ist ein Erwärmungsprogramm zu starten, das dem in Tabelle 3 angegebenen gleichwertig und für den Gesamtaufschluss der Probe geeignet ist.

Nach dem Aufschluss werden die Gefäße in einen Abzug gestellt. Die Verschlusskappe/Belüftungsschraube langsam aufschrauben, um den Druck langsam abzulassen. Danach die Verschlusskappe vollständig abnehmen.

Dem Inhalt des Gefäßes langsam annähernd 20 ml Laborwasser zugeben und dann den Inhalt in ein 50-ml-Probenfläschchen überführen. Dem Probenfläschchen 0,5 ml Methanol (5.1) zugeben und mit Laborwasser auf annähernd 50 ml verdünnen. Kurz schütteln. Die Überführung oder das Endvolumen braucht nicht notwendigerweise quantitativ zu erfolgen bzw. zu sein, weil vor dem Aufschluss interne Standards zugegeben wurden. Daher sind die Analyt/ISTD-Verhältnisse konstant.

Tabelle 3 — Mikrowellen-Betriebsparameter

Phase 1 Probenaufschluss		
1	Leistung	100 % (1 600 W)
2	Anstieg auf die Temperatur, min	20
3	Haltezeit	20
4	Temperatur, °C	180
5	Abkühlung, min	20
Phase 2 Probenaufschluss		
1	Leistung	100 % (1 600 W)
2	Anstieg auf die Temperatur, min	20
3	Haltezeit	20
4	Temperatur, °C	200
5	Abkühlung, min	20
Gesamt, h		2
ANMERKUNG Die Phasen 1 und 2 werden nacheinander ausgeführt, ohne die Gefäße aus dem Ofen zu nehmen.		

9 Bestimmung

Mit Hilfe der entsprechenden Feinabstimmungslösungen wird das Messgerät, je nach seiner Auslegung im Modus der Unterscheidung nach der kinetischen Energie und/oder im Reaktionsmodus, auf die optimale Empfindlichkeit eingestellt. Die Feineinstellung des Messgeräts erfolgt auch, um die P/A-Kalibrierfaktoren zu ermitteln, die für diejenigen Kalibrierkurven benötigt werden, die sich über rund 100 µg/l hinweg erstrecken (das ist vom Messgerätetyp abhängig). In Tabelle 4 sind die für die Analyse üblichen Messgeräteparameter zusammengefasst.

Die Prüflösungen werden mit Hilfe eines ICP-MS-Geräts analysiert, das mit Hilfe der in Tabelle 2 angegebenen angezeigten Standardlösungen standardisiert wurde. Ge wird als ISTD für alle Elemente, ausgenommen Se (also für 11 Elemente), verwendet. Diese 11 Elemente werden im He-Kollisionsmodus unter Anwendung der KED bestimmt. Als ISTD für die Se-Bestimmung ist Te zu verwenden. Für die Bestimmung niedriger Se-Niveaus in Säuglingsnahrung wird der Wasserstoffmodus empfohlen, und je nach Gerätetyp ist es möglicherweise nicht einfach, vom Wasserstoff- in den Heliummodus und umgekehrt zu schalten. In einem solchen Fall sind für den Wechsel vom Helium- in den Wasserstoffmodus die Anweisungen des Geräteherstellers zu befolgen und ist die Se-Analyse getrennt von den anderen Elementen durchzuführen. Alternativ ist in gesonderten Experimenten zu verifizieren, ob die praktische Quantifizierungsgrenze (PLOQ, en: practical limit of quantification) für Se bei Verwendung eines alternierenden Kollisions-/Reaktionsgases bei oder unterhalb von 10 ng/g in der Probe liegt. Ein Laboratorium hat die Vergleichpräzisionsstudie erfolgreich mit Helium, ein anderes mit Ammoniakgas durchgeführt [2].

Typische Kalibrierkorrelationskoeffizienten sind für alle Analyte 0,999 5 oder besser, die Eignung wird jedoch anhand der Kalibrierrückstände wie folgt bestimmt. Zur Überwachung der Gerätedrift und der Linearität des Geräts wird nach jeweils 10 Analysenteilproben Cal Std 3 oder eine andere geeignete Qualitätskontrolllösung als eine Probe analysiert. Das Ergebnis muss der Nennkonzentration des Standards innerhalb von 4 % entsprechen. Für eine gute Leistung sind eine Verfahrensblindprobe (die als Probe durchlaufen zu lassen ist und deren gemessene Konzentration kleiner als der durch 2 geteilte niedrigste Kalibrierstandard sein muss) und bekannte Referenzmaterialien aufzunehmen, die als Kontrollproben dienen (Rückgewinnungsüberprüfung innerhalb der Kontroll- oder der zertifizierten Grenzen). Doppelpuben, wie sie für die erste Ringversuchsstudie (en: multi-lab testing [MLT] study) [2] gefordert waren, sind nunmehr optional, weil sie die Vergleichpräzision nicht grundsätzlich verbessert haben [1]. Falls solche verwendet werden, wird im Prüfbericht das gemittelte Ergebnis angegeben, und auf diesen Daten basierende, angemessene Kriterien wären eine relative prozentuale Differenz innerhalb von 10 % für Cr, 7 % für Se und 5 % für alle anderen Elemente. Wird eine dieser Qualitätskontrollüberprüfungen nicht bestanden, so sollten die Ergebnisse als ungültig angesehen werden.

Die Analyse sollte in folgender Reihenfolge durchgeführt werden: Kalibrierstandards, gefolgt von einer Spülung, Blindprobenüberprüfung, Überprüfungsstandard, Kontrollprobe, Probe, Probendoppel (sofern verwendet) und ein wiederholter Überprüfungsstandard.

Tabelle 4 — Übliche ICP-MS-Parameter für Agilent 7700x^{a3}

Hochfrequenz(HF)-Leistung, W	1 600
HF-Abgleich, V	1,8
Probentiefe, mm	9
Extrakt 1 Linse, V	0
Trärgas, l/min	0,9
Aufbaugas, l/min	0,2
Zerstäuber (Glas, konzentrisch)	MicroMist
Sprühkammertemperatur, °C	2
Schnittstellenkegel	Ni
He-Zellgas-Volumenstrom, ml/min	4,5
H ₂ -Zellgas-Volumenstrom, ml/min	4,2
Zerstäuber-Pumpleistung, rps	0,1 (0,5 ml/min)
Schlauchradpumpen-Rohrleitung	Weiß/weiß, mit einem Innendurchmesser (id, en: internal diameter) von 1,02 mm
Ablassleitung	Blau/gelb, mit einem Innendurchmesser von 1,52 mm
^a Die für die Analyse verwendeten Isotope sind ²³ Na, ²⁴ Mg, ³¹ P, ³⁹ K, ⁴⁴ Ca, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁸ Se und ⁹⁵ Mo mit ⁷² Ge und ¹³⁰ Te als den internen Standards.	

10 Berechnung

Die Probenkonzentrationen sind mit Hilfe der Software unter Anwendung einer Kalibrieranalyse mittels ungewichteter linearer Regression nach der Methode der kleinsten Quadrate nach Gleichung (1) automatisch zu berechnen, um eine Ausgleichsgerade zu erhalten:

$$y = a \times x + \text{blank} \quad (1)$$

Es ist zu beachten, dass die Proben-Blindprobe für dieses Verfahren identisch mit der Cal Blk und im Wesentlichen gleich null ist, weil hochreine Reagenzien verwendet werden.

Der Massenanteil des Analyts in der Probe, w , wird in ng/g nach Gleichung (2) berechnet:

$$w = \frac{(y-x)}{a} \times \frac{V_s}{m_s} \quad (2)$$

3 Agilent 7700x ist ein Beispiel für ein geeignetes, im Handel erhältliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO oder IDF.

Dabei ist

- y das Verhältnis zwischen Analyt- und ISTD-Intensität, bei dem es sich um die gemessene Impulszahl des Standardlösungsdatenpunktes jedes Analyts in der Kalibrierkurve, geteilt durch die Impulszahlen der ISTD beim selben Niveau handelt;
- x das Verhältnis zwischen Analyt- und ISTD-Intensität, bei dem es sich um die gemessene Impulszahl des Standardlösungsdatenpunktes der Blindprobe in der Kalibrierkurve, geteilt durch die Impulszahlen der ISTD beim selben Niveau wie die Blindproben-Standardlösung handelt;
- a der Anstieg der Kalibrierkurve, in ml/ng;
- V_s das Volumen der Probenlösung, in ml;
- m_s die Probenmasse.

11 Präzisionsdaten

11.1 Allgemeines

Einzelheiten des Ringversuchs zur Bestimmung der Präzision dieses Verfahrens sind in Anhang A zusammengefasst. Die aus dem Ringversuch abgeleiteten Werte sind möglicherweise nicht auf andere als die in Anhang A angegebenen Analyt-Konzentrationsbereiche und/oder -Matrizen anwendbar.

11.2 Wiederholpräzision

Es wird erwartet, dass die Ergebnisse des Verfahrens einen Variationskoeffizienten der Wiederholpräzision, $C_{V,R}$, in %, kleiner oder gleich 5 % haben, wie in den genormten Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Verfahrens (SMPR, en: standard method performance requirements) vorgeschrieben. Bezüglich der Gesamtwiederholpräzision siehe Tabelle A.1 und zur Leistung im Einzelnen siehe Anhang A.

11.3 Vergleichpräzision

Es wird erwartet, dass die Ergebnisse des Verfahrens einen Variationskoeffizienten der Vergleichpräzision, $C_{V,R}$, in %, kleiner oder gleich 10 % haben, wie in den SMPR vorgeschrieben (≤ 15 % für Cr, Mo, Se und ≤ 16 % für Mn und Cu). Bezüglich der Gesamtvergleichpräzision siehe Tabelle A.1 und zur Leistung im Einzelnen siehe Anhang A.

12 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss folgende Angaben enthalten:

- a) alle zur Identifizierung der Probe erforderlichen Informationen (Art der Probe, Ursprung und Bezeichnung der Probe);
- b) eine Verweisung auf dieses Dokument, d. h. ISO 21424 | IDF 243;
- c) Datum der Probenahme und Typ des Probenahmeverfahrens (sofern bekannt);
- d) Eingangsdatum;
- e) Datum der Prüfung;
- f) die Prüfergebnisse und die Einheiten, in denen sie angegeben sind;
- g) alle Arbeitsgänge, die nicht im Verfahren festgelegt sind oder als wahlfrei angesehen werden und die Einfluss auf die Ergebnisse gehabt haben könnten.

Anhang A (informativ)

Präzisionsdaten

A.1 Allgemeines

Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist sehr gut charakterisiert. Die im Rahmen der Validierung durch nur ein Laboratorium (SLV, en: single laboratory validation) erhaltenen Daten sind in Literaturhinweis [6] dargelegt. Darüber hinaus wurden zur Messung der Vergleichspräzision des Verfahrens zwei unabhängige Ringversuchsstudien, siehe Literaturhinweise [1] und [2], und eine Sonderstudie durchgeführt, die sich auf die Leistung des Verfahrens bei sehr niedrigen Niveaus zwischen dem niedrigsten Kalibrierstandard und der tatsächlichen Quantifizierungsgrenze (LOQ, en: limit of quantification) konzentrierte, die anhand von aufgeschlossenen und nicht aufgeschlossenen Blindproben gemessen wurde [5]. Die Grenzwerte der ICP-MS-Ergebnisse wurden durch Vergleich der nach diesem Verfahren erhaltenen und gemittelten MLT-Ergebnisse mit den nach ISO 15151 | IDF 229 [11] erhaltenen bestätigt, bei denen derselbe Probensatz einer ICP-AES-Analyse unterzogen wurde [1].

Basierend auf allen diesen Daten fasst Tabelle A.1 die jüngsten Leistungskennzahlen für das in diesem Dokument beschriebene Verfahren zusammen. Die letzte Zeile enthält die analytischen Bereiche dieses Verfahrens, die empfohlen werden, um die genormten Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Verfahrens (SMPR) vollumfänglich zu erfüllen. Die Mindestgrenzwerte für Mn, Cu und Fe liegen geringfügig höher als die SMPR-Kriterien, die für diese Analyte sehr aggressiv waren (und weit in das Niveau hineinreichten, das bei der Art von Erzeugnissen, für die dieses Verfahren gilt, üblich ist). Es ist zu beachten, dass das Verfahren bei in der Probe enthaltene Analytkonzentrationen unterhalb der praktischen Quantifizierungsgrenzen (PLOQ), bis hinunter zu den in Tabelle A.1 angegebenen Quantifizierungsgrenzen (LOQ) angewendet werden kann. Dies erlaubt die Messung bei den im Codex Alimentarius z. B. für Mn und Cr angegebenen unteren Grenzwerten, die erwartete Wiederholpräzision läge jedoch über 5 % RSD und die erwartete Vergleichpräzision über 15 % RSD, und es ist davon auszugehen, dass die Nichtlinearität der Kalibrierkurven zu einer systematischen Messabweichung im Ergebnis von >10 % führen würde.

Tabelle A.1 — Gesamtleistung des Verfahrens im Ringversuch

	Na	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Cr	Se	Mo
Niedriger Standard (µg/l)	500	200	500	1 000	1 000	5,00	50,0	5,00	20,0	0,800	0,400	0,800
PLOQ ^a (µg/l)	50	20	100	100	100	2,5	5,0	0,50	4,0	0,080	0,20	0,080
PLOQ ^b (mg/100 g)	0,25	0,10	0,50	0,50	0,50	0,012	0,025	0,002 5	0,020	0,000 40	0,001 0	0,000 40
Erfüllt PLOQ die SMPR? ^c	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja
Erfüllt die PLOQ den CODEX? ^d	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja
LOQ ^e (mg/100 g)	0,11	0,004 9	0,13	0,56	0,53	0,000 50	0,007 3	0,000 48	0,056	0,000 73	0,000 31	0,000 48
Erfüllt die LOQ die SMPR? ^c	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Erfüllt die LOQ den CODEX? ^d	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Durchschnittliche Wiederholpräzision, in % ^f	1,5	1,5	1,9	1,4	1,8	2,1	2,9	2,3	1,6	3,0	3,3	2,1
Durchschnittliche Vergleichpräzision, in % ^f	3,6	3,5	4,3	3,6	4,1	3,8	6,1	6,3	4,3	4,9	5,0	3,6

	Na	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Cr	Se	Mo
Empfohlener analytischer Bereich ^g (mg/100 g)	2 bis 850	0,7 bis 110	3 bis 800	3 bis 2 000	3 bis 1 280	0,002 ^h bis 1,0	0,04 bis 20	0,002 bis 1,2	0,07 bis 18	0,002 ⁱ bis 0,16	0,000 6 ^h bis 0,050	0,000 2 bis 0,10

^a Basierend auf der in Literaturhinweis [5] vorgestellten Arbeit. Die praktische Quantifizierungsgrenze (PLOQ) ist das niedrigste Niveau, bei dem der über 3 Tage gemittelte und in Bezug auf die Kalibrierkurve als Unbekannte geführte Messwert einer Standardkonzentration innerhalb von 5 % um eine Nennkonzentration liegt. Dies ist die bevorzugte Untergrenze des Verfahrens, da sie den Wert der systematischen Kalibriermessabweichung im Ergebnis begrenzt. Die Empfindlichkeit von ICP-MS erlaubt jedoch in der Regel eine niedrigere tatsächliche Quantifizierungsgrenze (LOQ) als auf die herkömmliche Weise der Messung von Blindprobenkonzentrationen über mehrere Tage gemessen wird.

^b PLOQ, die für eine Fertignahrung (RTF) unter Anwendung des üblichen Verdünnungsfaktors von 1 g auf 50 ml in ein Niveau der Erzeugniskonzentration umgerechnet wurde.

^c Die Untergrenze des analytischen Bereiches, wie in den in den Literaturhinweisen [7] und [8] angegebenen Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Normverfahrens festgelegt.

^d Mindestniveaus für Säuglingsnahrung und FSMP-Erzeugnisse (Anm.d.Ü. Lebensmittel für spezielle medizinische Zwecke) nach CODEX STAN 72-1981.

^e LOQ aus Literaturhinweis [5]. Diese sind der Mittelwert von aufgeschlossenen und nicht aufgeschlossenen Blindproben, die an jeweils fünf verschiedenen Tagen durchlaufen gelassen wurden. Beide Blindprobensätze führten zu ähnlichen Ergebnissen.

^f Für 18 Proben, die im Rahmen der Ringversuchsstudie [1] von 10 Laboratorien geprüft wurden, ausgeschlossen wurde(n) die Probe der fettreichen Fertignahrung für Erwachsene oder die Proben, bei denen das Analyt an oder unterhalb der QL lag (im Gegensatz zu < PLOQ).

^g Um die genormten Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Verfahrens (SMPR) zu erfüllen. Diese wurden aus der Ringversuchsstudie [1] unter Bezugnahme auf Daten zur Vergleichspräzision für üblicherweise 1 bis 2 Proben extrapoliert, deren Konzentration um höchstens den Faktor 3 von der angegebenen unteren Grenze abweicht.

^h Mn und Se entsprechen bei diesem Niveau den Wiederholpräzisions- und Vergleichpräzisionskriterien, es tritt jedoch im Gegensatz zu Kupfer eine zusätzliche systematische Kalibriermessabweichung auf, die die Grenzabweichung des Ergebnisses unterhalb der PLOQ nachteilig beeinflussen könnte.

ⁱ Obgleich Cr bei der Messung unter SLV-Bedingungen eine angemessene PLOQ und LOQ hat, wurden die SMPR-Kriterien für die Vergleichspräzision (< 15 % RSD) unterhalb der SMPR-Untergrenze von 0,002 mg/100 g (20 ng/g) nicht durchgehend eingehalten. Eine geringfügige Verunreinigung der Proben ist wahrscheinlich. Für den Fall, dass nur eine einzige Analyse durchgeführt wird, wird die Analyse von Cr unterhalb von 20 ng/g ist nicht empfohlen.

A.2 Präzisionsdaten für Milch, Milcherzeugnisse. Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmittel für Erwachsene

Die in Tabelle A.2 bis Tabelle A.23 angegebenen Daten wurden im Rahmen einer internationalen Ringversuchsstudie [1] erhoben, die in Übereinstimmung mit ISO 5725-2 [9] und nach dem harmonisierten AOAC-IUPAC-Protokoll für Ringanalyseverfahren durchgeführt wurde, um die Präzisionskennwerte eines Analyseverfahrens [10] zu beurteilen. Die Studie wurde auf der Grundlage der in Literaturhinweis [10] angegebenen Anforderungen durchgeführt. Für Cr wurde keine Tabelle aufgenommen, weil die Ergebnisse sämtlicher Proben unterhalb der LOQ lagen.

Tabelle A.2 — Präzisionsdaten für Calcium in Milch und Milcherzeugnissen

Probe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Jahr des Ringversuchs	2016	2016	2016	2016	2016	2016
Anzahl an Laboratorien, die Ergebnisse vorgelegt haben	10	10	10	10	10	10
Anzahl an Ausreißern (Laboratorien)	0	0	0	0	0	0
Anzahl der nach Eliminierung der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	10	10	10	10	10	10
Anzahl an angenommenen Ergebnissen	20	20	20	20	20	20
Mittelwert, mg/100 g	19,1 ^g	498	670	115	106	689
Wiederholstandardabweichung, s_r , mg/100 g	0,80	7,1	10	1,6	1,6	10
Vergleichstandardabweichung, s_R , mg/100 g	1,4	26	120	4,8	4,3	40
Variationskoeffizient der Wiederholpräzision, $C_{V,r}$, %	4,2	1,4	1,5	1,4	1,5	1,5
Variationskoeffizient der Vergleichpräzision, $C_{V,R}$, %	7,4	5,2	18 ^h	4,2	4,1	5,8
Wiederholgrenze r [$r = 2,8 \times s_r$], mg/100 g	2,2	20	29	4,6	4,5	29
Vergleichgrenze R [$R = 2,8 \times s_R$], mg/100 g	4,0	73	336	13	12	112
HorRat-Wert	1,0	1,2	4,2	0,75	0,73	1,4
ANMERKUNG Mit Ausnahme von Milchpulver, für das die Ergebnisse in mg je 100 g des wiederaufbereiteten Pulvers (25 g in 200 g Wasser) angegeben sind, beziehen sich die Ergebnisse für alle Matrices auf den Ist-Zustand (z. B. mg/100 g Butter, Käse usw.).						
^a Butter ^b Käse ^c Molke ^d Vollmilch ^e Milch-PWD ^f Molkeneiweißkonzentrat ^g Unterhalb (gleichwertig mit, Ist-Zustand) der SMPR-Grenze ^h Kriterien der SMPR-Vergleichpräzision oder -Wiederholpräzision nicht eingehalten						

Tabelle A.3 — Präzisionsdaten für Kupfer in Milch und Milcherzeugnissen

Stichprobe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Jahr des Ringversuchs	2016	2016	2016	2016	2016	2016
Anzahl an Laboratorien, die Ergebnisse vorgelegt haben	10	9	10	9	9	10
Anzahl an Ausreißern (Laboratorien)	0	3	0	4	4	0
Anzahl der nach Eliminierung der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	10	6	10	5	5	10
Anzahl an angenommenen Ergebnissen	20	12	20	10	10	20
Mittelwert, mg/100 g	0,004 2 ^g	0,049 8	0,034 5	0,005 2	0,004 0	0,117 2
Wiederholstandardabweichung, s_r , mg/100 g	0,001 5	0,001 4	0,002 2	0,000 050	0,000 19	0,001 6
Vergleichstandardabweichung, s_R , mg/100 g	0,004 2	0,003 0	0,009 9	0,000 29	0,000 30	0,004 9
Variationskoeffizient der Wiederholpräzision, $C_{V,r}$, %	36 ^{g,h}	2,9	6,3 ^h	0,97	4,7	1,4
Variationskoeffizient der Vergleichpräzision, $C_{V,R}$, %	99 ^{g,h}	5,9	29 ^h	5,5	7,5	4,2
Wiederholgrenze r [$r = 2,8 \times s_r$], mg/100 g	0,004 2	0,004 0	0,006 1	0,000 14	0,000 52	0,004 59
Vergleichgrenze R [$R = 2,8 \times s_R$], mg/100 g	0,012	0,008 3	0,028	0,000 80	0,000 84	0,014
HorRat-Wert	3,9 ^g	0,33	1,5	0,22	0,29	0,27
ANMERKUNG Mit Ausnahme von Milchpulver, für das die Ergebnisse in mg je 100 g des wiederaufbereiteten Pulvers (25 g in 200 g Wasser) angegeben sind, beziehen sich die Ergebnisse für alle Matrices auf den Ist-Zustand (z. B. mg/100 g Butter, Käse usw.).						
^a Butter ^b Käse ^c Molke ^d Vollmilch ^e Milch-PWD ^f Molkeneiweißkonzentrat ^g Unterhalb (gleichwertig mit, Ist-Zustand) der SMPR-Grenze und unterhalb der LOQ ^h Kriterien der SMPR-Vergleichpräzision oder -Wiederholpräzision nicht eingehalten						

Tabelle A.4 — Präzisionsdaten für Eisen in Milch und Milcherzeugnissen

Stichprobe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Jahr des Ringversuchs	2016	2016	2016	2016	2016	2016
Anzahl an Laboratorien, die Ergebnisse vorgelegt haben	10	9	10	10	9	9
Anzahl an Ausreißern (Laboratorien)	2	4	1	2	5	2
Anzahl der nach Eliminierung der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	8	5	9	8	4	7
Anzahl an angenommenen Ergebnissen	16	10	18	16	8	14
Mittelwert, mg/100 g	0,027 9 ^g	0,183	0,300	0,017 1 ^g	0,027 4	0,656
Wiederholstandardabweichung, s_r , mg/100 g	0,005 2	0,008 3	0,015	0,000 63	0,000 38	0,009 0
Vergleichstandardabweichung, s_R , mg/100 g	0,011	0,013	0,082	0,006 4	0,001 5	0,017
Variationskoeffizient der Wiederholpräzision, $C_{V,r}$, %	19 ^{g,h}	4,6	5,1 ^h	3,7	1,4	1,4
Variationskoeffizient der Vergleichpräzision, $C_{V,R}$, %	40 ^{g,h}	7,1	27 ^h	38 ^{g,h}	5,5	2,6
Wiederholgrenze r [$r = 2,8 \times s_r$], mg/100 g	0,015	0,023	0,043	0,001 8	0,001 1	0,025
Vergleichgrenze R [$R = 2,8 \times s_R$], mg/100 g	0,031	0,036	0,23	0,018	0,004 2	0,048
HorRat-Wert	2,1	0,49	2,0	1,8	0,28	0,22
ANMERKUNG Mit Ausnahme von Milchpulver, für das die Ergebnisse in mg je 100 g des wiederaufbereiteten Pulvers (25 g in 200 g Wasser) angegeben sind, beziehen sich die Ergebnisse für alle Matrices auf den Ist-Zustand (z. B. mg/100 g Butter, Käse usw.).						
^a Butter ^b Käse ^c Molke ^d Vollmilch ^e Milch-PWD ^f Molkeneiweißkonzentrat ^g Unterhalb (gleichwertig mit, Ist-Zustand) der SMPR-Grenze und unterhalb der LOQ ^h Kriterien der SMPR-Vergleichpräzision oder -Wiederholpräzision nicht eingehalten						

Tabelle A.5 — Präzisionsdaten für Kalium in Milch und Milcherzeugnissen

Probe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Jahr des Ringversuchs	2016	2016	2016	2016	2016	2016
Anzahl an Laboratorien, die Ergebnisse vorgelegt haben	10	10	10	10	10	10
Anzahl an Ausreißern (Laboratorien)	0	0	0	0	0	0
Anzahl der nach Eliminierung der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	10	10	10	10	10	10
Anzahl an angenommenen Ergebnissen	20	20	20	20	20	20
Mittelwert, mg/100 g	35,7 ^g	97,7	2 004	163	135	831

Probe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Wiederholstandardabweichung, s_r , mg/100 g	2,1	2,5	60,1	4,0	3,6	19,5
Vergleichstandardabweichung, s_R , mg/100 g	2,8	3,8	281	8,5	9,1	59
Variationskoeffizient der Wiederholpräzision, $C_{V,r}$, %	5,8 ^h	2,6	3,0	2,4	2,7	2,4
Variationskoeffizient der Vergleichpräzision, $C_{V,R}$, %	7,9	3,9	14 ^h	5,2	6,8	7,1
Wiederholgrenze r [$r = 2,8 \times s_r$], mg/100 g	5,8	7,0	168	11	10	55
Vergleichgrenze R [$R = 2,8 \times s_R$], mg/100 g	7,9	11	786	24	26	165
HorRat-Wert	1,2	0,68	3,9	1,0	1,3	1,7
ANMERKUNG Mit Ausnahme von Milchpulver, für das die Ergebnisse in mg je 100 g des wiederaufbereiteten Pulvers (25 g in 200 g Wasser) angegeben sind, beziehen sich die Ergebnisse für alle Matrices auf den Ist-Zustand (z. B. mg/100 g Butter, Käse usw.).						
^a Butter ^b Käse ^c Molke ^d Vollmilch ^e Milch-PWD ^f Molkeneiweißkonzentrat ^g Unterhalb (gleichwertig mit, Ist-Zustand) der SMPR-Grenze ^h Kriterien der SMPR-Vergleichpräzision oder -Wiederholpräzision nicht eingehalten						

Tabelle A.6 — Präzisionsdaten für Magnesium in Milch und Milcherzeugnissen

Probe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Jahr des Ringversuchs	2016	2016	2016	2016	2016	2016
Anzahl an Laboratorien, die Ergebnisse vorgelegt haben	10	9	8	10	9	10
Anzahl an Ausreißern (Laboratorien)	1	2	0	0	2	0
Anzahl der nach Eliminierung der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	9	7	8	10	7	10
Anzahl an angenommenen Ergebnissen	18	14	16	20	14	20
Mittelwert, mg/100 g	2,24 ^g	20,4	203	10,7	9,44	75,3
Wiederholstandardabweichung, s_r , mg/100 g	0,1	0,4	3,0	0,1	0,1	0,9
Vergleichstandardabweichung, s_R , mg/100 g	0,14	0,74	13	0,54	0,26	4,4
Variationskoeffizient der Wiederholpräzision, $C_{V,r}$, %	3,4	1,8	1,5	1,0	1,3	1,1
Variationskoeffizient der Vergleichpräzision, $C_{V,R}$, %	6,2	3,6	6,5	5,0	2,8	5,9
Wiederholgrenze r [$r = 2,8 \times s_r$], mg/100 g	0,21	1,0	8,5	0,30	0,34	2,4
Vergleichgrenze R [$R = 2,8 \times s_R$], mg/100 g	0,39	2,1	37	1,5	0,7	12

Probe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
HorRat-Wert	0,62	0,51	1,3	0,63	0,34	1,0
ANMERKUNG Mit Ausnahme von Milchpulver, für das die Ergebnisse in mg je 100 g des wiederaufbereiteten Pulvers (25 g in 200 g Wasser) angegeben sind, beziehen sich die Ergebnisse für alle Matrices auf den Ist-Zustand (z. B. mg/100 g Butter, Käse usw.).						
^a Butter ^b Käse ^c Molke ^d Vollmilch ^e Milch-PWD ^f Molkeneiweißkonzentrat ^g Unterhalb (gleichwertig mit, Ist-Zustand) der SMPR-Grenze						

Tabelle A.7 — Präzisionsdaten für Mangan in Milch und Milcherzeugnissen

Probe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Jahr des Ringversuchs	2016	2016	2016	2016	2016	2016
Anzahl an Laboratorien, die Ergebnisse vorgelegt haben	9	10	8	10	10	9
Anzahl an Ausreißern (Laboratorien)	2	0	4	1	1	2
Anzahl der nach Eliminierung der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	7	10	4	9	9	7
Anzahl an angenommenen Ergebnissen	14	20	8	18	18	14
Mittelwert, mg/100 g	0,000 828 ^g	0,014 3	0,006 64 ^g	0,002 28	0,002 18	0,008 03
Wiederholstandardabweichung, s_r , mg/100 g	0,000 37	0,000 44	0,000 48	0,000 082	0,000 043	0,000 35
Vergleichstandardabweichung, s_R , mg/100 g	0,000 52	0,000 68	0,000 69	0,000 15	0,000 11	0,000 42
Variationskoeffizient der Wiederholpräzision, $C_{v,r}$, %	44,8 ^{g,h}	3,1	7,3 ^{g,h}	3,6	2,0	4,3
Variationskoeffizient der Vergleichpräzision, $C_{v,R}$, %	63,3 ^{g,h}	4,8	10,4	6,4	5,2	5,2
Wiederholgrenze r [$r = 2,8 \times s_r$], mg/100 g	0,001 0	0,001 2	0,001 4	0,000 23	0,000 12	0,001 0
Vergleichgrenze R [$R = 2,8 \times s_R$], mg/100 g	0,001 5	0,001 9	0,001 9	0,000 41	0,000 32	0,001 2
HorRat-Wert	1,9	0,22	0,43	0,23	0,18	0,22
ANMERKUNG Mit Ausnahme von Milchpulver, für das die Ergebnisse in mg je 100 g des wiederaufbereiteten Pulvers (25 g in 200 g Wasser) angegeben sind, beziehen sich die Ergebnisse für alle Matrices auf den Ist-Zustand (z. B. mg/100 g Butter, Käse usw.).						
^a Butter ^b Käse ^c Molke ^d Vollmilch ^e Milch-PWD ^f Molkeneiweißkonzentrat ^g Unterhalb (gleichwertig mit, Ist-Zustand) der SMPR-Grenze und unterhalb der LOQ ^h Kriterien der SMPR-Vergleichpräzision oder -Wiederholpräzision nicht eingehalten						

Tabelle A.8 — Präzisionsdaten für Molybdän in Milch und Milcherzeugnissen

Probe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Jahr des Ringversuchs	2016	2016	2016	2016	2016	2016
Anzahl an Laboratorien, die Ergebnisse vorgelegt haben	8	8	7	8	8	8
Anzahl an Ausreißern (Laboratorien)	2	0	2	0	0	0
Anzahl der nach Eliminierung der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	6	8	5	8	8	8
Anzahl an angenommenen Ergebnissen	12	16	10	16	16	16
Mittelwert, mg/100 g	0,003 3 ^g	0,011 5	0,081 3	0,003 7	0,003 4	0,162
Wiederholstandardabweichung, s_r , mg/100 g	0,000 19	0,000 15	0,001 1	0,000 057	0,000 034	0,002 5
Vergleichstandardabweichung, s_R , mg/100 g	0,000 19	0,000 40	0,003 0	0,000 081	0,000 11	0,004 3
Variationskoeffizient der Wiederholpräzision, $C_{V,r}$, %	5,7 ^h	1,3	1,3	1,5	1,0	1,6
Variationskoeffizient der Vergleichpräzision, $C_{V,R}$, %	5,7	3,5	3,6	2,2	3,4	2,7
Wiederholgrenze r [$r = 2,8 \times s_r$], mg/100 g	0,000 53	0,000 43	0,003 1	0,000 16	0,000 094	0,007 0
Vergleichgrenze R [$R = 2,8 \times s_R$], mg/100 g	0,000 53	0,001 1	0,008 3	0,000 23	0,000 32	0,012
HorRat-Wert	0,21	0,16	0,22	0,080	0,13	0,18
<p>ANMERKUNG 1 Diese Milch und Milcherzeugnisse wurden in ISO 20649 IDF 235 nicht behandelt, obgleich Daten aus anderen nach demselben Verfahren durchgeführten Ringanalysen für Molybdän vorlagen.</p> <p>ANMERKUNG 2 Mit Ausnahme von Milchpulver, für das die Ergebnisse in mg je 100 g des wiederaufbereiteten Pulvers (25 g in 200 g Wasser) angegeben sind, beziehen sich die Ergebnisse für alle Matrices auf den Ist-Zustand (z. B. mg/100 g Butter, Käse usw.).</p>						
<p>^a Butter</p> <p>^b Käse</p> <p>^c Molke</p> <p>^d Vollmilch</p> <p>^e Milch-PWD</p> <p>^f Molkeneiweißkonzentrat</p> <p>^g Unterhalb (gleichwertig mit, Ist-Zustand) der SMPR-Grenze</p> <p>^h Kriterien der SMPR-Vergleichpräzision oder -Wiederholpräzision nicht eingehalten</p>						

Tabelle A.9 — Präzisionsdaten für Natrium in Milch und Milcherzeugnissen

Probe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Jahr des Ringversuchs	2016	2016	2016	2016	2016	2016
Anzahl an Laboratorien, die Ergebnisse vorgelegt haben	10	10	10	10	9	10
Anzahl an Ausreißern (Laboratorien)	0	0	0	0	2	0
Anzahl der nach Eliminierung der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	10	10	10	10	7	10
Anzahl an angenommenen Ergebnissen	20	20	20	20	14	20
Mittelwert, mg/100 g	243	1 014	868	37,5	33,6	265
Wiederholstandardabweichung, s_r , mg/100 g	7,9	17,8	11,5	0,4	0,6	3,4
Vergleichstandardabweichung, s_R , mg/100 g	13	79	156	1,7	1,1	17
Variationskoeffizient der Wiederholpräzision, $C_{V,r}$, %	3,2	1,8	1,3	0,9	1,8	1,3
Variationskoeffizient der Vergleichpräzision, $C_{V,R}$, %	5,2	7,8	18 ^g	4,6	3,2	6,5
Wiederholgrenze r [$r = 2,8 \times s_r$], mg/100 g	22	50	32	1,0	1,7	9,4
Vergleichgrenze R [$R = 2,8 \times s_R$], mg/100 g	36	222	437	4,9	3,0	48
HorRat-Wert	1,1	2,0	4,4	0,70	0,48	1,3
ANMERKUNG Mit Ausnahme von Milchpulver, für das die Ergebnisse in mg je 100 g des wiederaufbereiteten Pulvers (25 g in 200 g Wasser) angegeben sind, beziehen sich die Ergebnisse für alle Matrices auf den Ist-Zustand (z. B. mg/100 g Butter, Käse usw.).						
^a Butter ^b Käse ^c Molke ^d Vollmilch ^e Milch-PWD ^f Molkeneiweißkonzentrat ^g Unterhalb (gleichwertig mit, Ist-Zustand) der SMPR-Grenze						

Tabelle A.10 — Präzisionsdaten für Phosphor in Milch und Milcherzeugnissen

Probe	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d	5 ^e	6 ^f
Jahr des Ringversuchs	2016	2016	2016	2016	2016	2016
Anzahl an Laboratorien, die Ergebnisse vorgelegt haben	10	8	9	10	10	10
Anzahl an Ausreißern (Laboratorien)	0	4	2	0	0	0
Anzahl der nach Eliminierung der Ausreißer verbliebenen Laboratorien	10	4	7	10	10	10
Anzahl an angenommenen Ergebnissen	20	8	14	20	20	20
Mittelwert, mg/100 g	26,1 ^g	867	983	95,0	87,5	516
Wiederholstandardabweichung, s_r , mg/100 g	1,2	10	14	1,5	1,7	14
Vergleichstandardabweichung, s_R , mg/100 g	1,5	50	181	3,7	4,8	30
Variationskoeffizient der Wiederholpräzision, $C_{V,r}$, %	4,5	1,2	1,5	1,6	2,0	2,7
Variationskoeffizient der Vergleichpräzision, $C_{V,R}$, %	5,9	5,8	18,4 ^h	3,9	5,5	5,9
Wiederholgrenze r [$r = 2,8 \times s_r$], mg/100 g	3,3	28	40	4	4,8	39
Vergleichgrenze R [$R = 2,8 \times s_R$], mg/100 g	4,3	141	506	10	14	85
HorRat-Wert	0,85	1,4	4,6	0,69	0,96	1,3
ANMERKUNG Mit Ausnahme von Milchpulver, für das die Ergebnisse in mg je 100 g des wiederaufbereiteten Pulvers (25 g in 200 g Wasser) angegeben sind, beziehen sich die Ergebnisse für alle Matrices auf den Ist-Zustand (z. B. mg/100 g Butter, Käse usw.).						
^a Butter ^b Käse ^c Molke ^d Vollmilch ^e Milch-PWD ^f Molkeneiweißkonzentrat ^g Unterhalb (gleichwertig mit, Ist-Zustand) der SMPR-Grenze ^h Kriterien der SMPR-Vergleichpräzision oder -Wiederholpräzision nicht eingehalten						