



Norma Nacional de Inocuidad Alimentaria

GB 5009.94—2012

Determinación de Elementos de Tierras Raras en Alimentos de Origen Vegetal

Fecha de promulgación: 17 de mayo de 2012

Fecha de Implementación: 17 de noviembre de 2012

Publicado por: Ministerio de Salud de la República Popular China

Prefacio

La presente norma reemplaza GB/T 5009.94-2003 Determinación de Tierras Raras en Alimentos de Origen Vegetal y la norma GB/T 22290-2008 Determinación de Tierras Raras en Té - ICP-MS, GB/T 23199-2008 Determinación de Tierras Raras en Té - ICP-AES e ICP-MS y la norma GB/T 7630-1987 Determinación de Contenido Oxidado Total de Tierras Raras en Arroz y Trigo- Espectrofotometría con Arsenazo Tribromo.

En comparación con GB/T 5009.94-2003, en la presente norma se ha incorporado las siguientes modificaciones principales:

- El nombre ha sido modificado de Determinación de Tierras Raras en Alimentos de Origen Vegetal a Determinación de Elementos de Tierras Raras en Alimentos de Origen Vegetal.
- Se ha incorporado el ICP-MS.
- Se ha eliminado espectrofotometría de onda de tres longitudes.

Norma Nacional de Inocuidad Alimentaria
Determinación de Elementos de Tierras Raras en Alimentos de Origen Vegetal

1. **Ámbito**

En la presente norma están establecidos los métodos de determinación de elementos de tierras raras en alimentos de origen vegetal con ICP-MS.

La presente norma es aplicable a la determinación de escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu) en alimentos de origen vegetal tales como granos, legumbres, hortalizas, frutas, té, entre otros.

2. **Principio**

La muestra será sometida primero al proceso de digestión para convertirse en solución de muestra, la cual será enviada a ICP o antorcha de plasma por gas portador después de la nebulización y se transformará luego en iones con cargas positivas tras la evaporización, disociación, atomización e ionización y entrará en espectrómetro de masas a través el sistema de colección de iones y en el espectrómetro de masas se hará la separación de acuerdo al ratio masa-carga. Con determinado ratio masa- carga, la intensidad de señal del espectrómetro de masas se encontrará proporcional a la cantidad de iones que han entrado en el espectrómetro de masas, es decir, la concentración de la muestra se encontrará proporcional a la intensidad de señal del espectrómetro de masas. Se determina la concentración de los elementos en la solución de muestra de acuerdo a la intensidad de señal del espectrómetro de masas.

3. **Reactivos y materiales**

3.1 **Reactivos**

Nota: todos los reactivos usados en el presente método son reactivos garantizados y el agua es agua de categoría uno, determinada en la norma GB/T 6682, a menos que se indique lo contrario.

3.1.1 **Ácido nítrico (HNO₃)**

3.1.2 **Argón (Ar):** argón de alta pureza (> 99.999%) o argón líquido.

3.2 **Preparación de reactivos**

Solución de ácido nítrico (5+95): se toma ácido nítrico de 50mL y se lo diluye con agua hasta que llegue a 1000mL.

3.3 **Calibradores**

3.3.1 Solución de reserva de elementos de tierras raras (10 µg/mL) (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu).

3.3.2 Solución de reserva patrón (10 µg/mL) (Rh, In, Re)

3.3.3 Solución de reserva de ajuste de instrumentos (10 ng/mL) (Li, Co, Ba, Tl)

3.4 **Preparación de solución estándar**

3.4.1 Solución estándar de elementos de tierras raras mixtos (100 ng/mL): se toma solución de reserva estándar de cada uno de los elementos Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, o solución de reserva estándar de elementos mixtos, se la diluye gradualmente con solución de ácido nítrico hasta que se obtenga la solución estándar de elementos mixtos de concentración de 100.0 µg/L.

3.4.2 Solución de curva estándar: se toma una cantidad adecuada de solución estándar de elementos mixtos y se la prepara con solución de ácido nítrico hasta que se obtenga la serie de soluciones de 0 µg/ L, 0,0500 µg/ L, 0,100µg/ L, 0,500µg/ L, 1,00µg/ L y 2,00µg/ L o la serie de 0 µg/ L, 1,00µg/ L, 2,00µg/ L, 5,00µg/ L, 10,0µg/ L y 20,0µg/ L. También se puede ajustar el ámbito de

concentraciones de la serie de soluciones estándar de acuerdo a la concentración de elementos de tierras raras en la solución de muestra.

- 3.4.3 Solución de uso patrón: se toma una cantidad adecuada de solución de reserva patrón (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$), se la diluye diez veces con solución de ácido nítrico (5+95) llegando a la concentración de 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$.
- 3.4.4 Solución de uso de ajuste de instrumentos (1ng/mL): se toma una cantidad adecuada de solución de reserva de ajuste de instrumentos, se la diluye diez veces con solución de ácido nítrico (5+95) llegando a la concentración de 1ng/mL.

4. Instrumento y equipamiento

- 4.1 ICP-MS
- 4.2 Balance: sensibilidad de 0,1 mg y 1 mg.
- 4.3 Sistema de digestión de microondas sellado y de alta presión, con digestor de alta presión de tetrafluoroetileno.
- 4.4 Digestor sellado de alta presión, con tanque interno de digestión.
- 4.5 Horno de secado termostático.
- 4.6 Placa de calentamiento de control de temperatura de 50°C a 200°C.

5. Procedimiento de análisis

5.1 Preparación de muestra

5.1.1 Pre-preparación de muestra

- 5.1.1.1 Muestra seca: se toma la parte comestible de granos, cereales y legumbres, se los muele en molinillo de alta velocidad y se los mezcla para que estén listos para uso.
- 5.1.1.2 Muestra húmeda: se toma la parte comestible de hortalizas o frutas, se las limpia con agua, se las seca con aire o gasa y se las homogeniza con homogeneizador para que estén listas para uso.

5.2 Digestión de muestra

- 5.2.1 Digestión de microondas: se pesa 0,2 a 0,5g de muestra (con precisión de 0,001g) en el digestor sellado de alta presión, se agrega HNO_3 de 5mL, se aprieta la tapa, se la deja por una hora y después, se realiza la gestión de acuerdo al procedimiento estandarizado del digestor de microondas (las condiciones de digestión se encuentran en la Tabla A.1). Después del enfriamiento, se lo saca y se abre lentamente la tapa para dejar salir el aire, se coloca el digestor de alta presión por encima de la placa de calentamiento de control de temperatura para dejar escapar el ácido a los 140°C. Se saca del digestor hasta que se enfríe, se mueve el líquido digerido en un frasco de volumen de 10 mL a 25 mL y se lo lava tres veces con poca cantidad de agua, los líquidos de lavado serán colocados en el frasco de volumen hasta que lleguen a la graduación, se la homogenizará, lista para uso y mientras tanto, se hace el blanco de reactivo.
- 5.2.2 Digestión en digestor sellado de alta presión: se pesa 0.5 a 1g de muestra (con precisión de 0,001g) en el tanque interno de digestión, se agrega 5mL de ácido nítrico y se la deja en reposo por la noche. Se aprieta bien la tapa interna y la cobertura de acero inoxidable, se lo deja dentro del horno de secado termostático a 140°C a 160°C por 4 a 6 horas y después, se lo deja enfriar hasta que llegue a la temperatura del medio ambiente. Se abre lentamente la cobertura de acero inoxidable y se saca el tanque interno de digestión colocándolo por encima de la placa de calentamiento de control de temperatura para dejar escapar el ácido a los 140°C. Se saca el digestor interno hasta que se enfríe, se mueve el líquido digerido en un frasco de volumen de 10 mL a 25 mL y se lo lava tres veces con poca cantidad de agua, los líquidos de lavado serán colocados en el frasco de volumen hasta que lleguen a la graduación, se la homogenizará, lista para uso y mientras tanto, se hace el blanco de reactivo.

5.3 Condiciones de referencia de instrumentos

5.3.1 Se realizan ajustes tales como inicialización de instrumentos, calibración de calidad y flujo de argón, entre otros, de acuerdo a los procedimientos estandarizados de los instrumentos. Se selecciona las condiciones adecuadas tales como flujo atomizador, voltaje de detector y lente de iones y potencia de entrada de radiofrecuencia, entre otras, para que el oxidado se convierta en $CeO < Ce < 1\%$ y que se forme compuesto de doble eléctrica [74/140] <3%.

5.3.2 Determinación de condiciones de referencia: cuando los instrumentos se encuentren en condiciones de realizar exámenes, se edita métodos de exámenes, ecuaciones de corrección de interferencia (corrección del elemento europio (Eu)) y se selecciona los isótopos de escandio (^{45}Sc), itrio (^{89}Y), lantano (^{139}La), cerio (^{140}Ce), praseodimio (^{141}Pr), neodimio (^{146}Nd), samario (^{147}Sm), europio (^{153}Eu), gadolinio (^{157}Gd), terbio (^{159}Tb), disprosio (^{163}Dy), holmio (^{165}Ho), erbio (^{166}Er), tulio (^{169}Tm), iterbio (^{172}Yb) y lutecio (^{175}Lu). Se introduce en línea solución patrón para observar la sensibilidad cuando la intensidad de las señales llegue a 400 000 a 600 000 cps (las condiciones de referencia de operación de instrumentos se encuentran en el Anexo A.2). Se mide el factor de conversión analógica de pulso hasta que cumpla con lo requerido y después se mide y determina consecuentemente el blanco de reactivo, serie de estándar y solución de muestras. Se realiza análisis de regresión a todos los elementos examinados y cálculos de ecuación de regresión lineal.

La ecuación de corrección de **europio (Eu)** es la siguiente:

$$[^{151}Eu] = [151] - [(Ba (135) O) / Ba (135)] \times [135]$$

En la ecuación, [(Ba (135) O) / Ba (135)] se trata de la proporción de oxidados y [151] y [135] se tratan de la intensidad de señal CPS de EM en los números 151 y 135.

5.4 Elaboración de la curva estandarizada

Se introduce la serie estandarizada de solución en IC-PMS a fin de determinar los valores de respuesta de señales correspondientes. Se dibuja la curva estandarizada tomando la concentración de la solución estandarizada como abscisa y el valor de respuesta, es decir, valor de recuento de iones por segundo (CPS) como ordenada.

5.5 Determinación de los solución de muestra

Se introduce la solución de muestra en IC-PMS a fin de determinar los valores de respuesta de señales correspondientes y de acuerdo a la curva estandarizada se obtiene la concentración de los elementos correspondientes en las soluciones para exámenes. Los exámenes paralelos no deben ser inferiores a dos veces.

6. Expresión de los resultados de análisis

El contenido del elemento *i* de tierras raras en la muestra se calcula de acuerdo a la fórmula (1):

$$X_i = \frac{(C_i - C_{i0}) \times V}{m \times 1000} \dots \dots \dots (1)$$

En la fórmula:

X_i —Contenido del elemento *i* en tierras raras en la muestra y la unidad es milígramo por kilogramo (mg/kg);

C_i —Valor determinado del elemento *i* en tierras raras en la solución de muestra y la unidad es microgramo por litro ($\mu g/L$);

C_{i0} —Valor de determinación del elemento *i* en tierras raras en la solución de muestra en blanco y la unidad es de microgramo por litro ($\mu g/L$);

V —Volumen de la solución de digestión de muestra con volumen determinado y la unidad es mililitro (mL);

m —Peso de la muestra y la unidad es gramo (g);

1000- conversión de unidad.

El resultado de cálculo se expresa en la media aritmética de los resultados de exámenes independientes realizados en condiciones repetidas. Se mantiene tres dígitos válidos.

Si el resultado de análisis debe expresarse en el contenido de oxidado, se debe tomar como referencia el Anexo B multiplicando el contenido de los distintos elementos por el factor de conversión F.

7. Precisión

Cuando el contenido de los elementos en las tierras raras tales como escandio, itrio, lantano, cerio y neodimio supere 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, los resultados obtenidos en dos exámenes independientes en condiciones repetidas cuya diferencia absoluta no debe superar el 10% de la media aritmética. Si el contenido de los elementos de tierras raras de muestra es inferior a 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, los resultados obtenidos en dos exámenes independientes en condiciones repetidas cuya diferencia absoluta no debe superar el 20% de la media aritmética.

8. Otros

Los límites de detección de la presente norma: se toma muestra de 0.5, se determina el volumen hasta de 10mL y se determina los límites de detección ($\mu\text{g}/\text{kg}$) de los distintos elementos de las tierras raras que son los siguientes: Sc 0,6, Y 0,3, La 0,4, Ce 0,3, Pr 0,2, Nd 0,2, Sm 0,2, Eu 0,06, Gd 0,1, Tb 0,06, Dy 0,08, Ho 0,03, Er 0,06, Tm 0,03, Yb 0,06, Lu 0,03. Los límites de cuantificación ($\mu\text{g}/\text{kg}$) son Sc 2,1, Y 1,1, La 1,4, Ce 0,9, Pr 0,7, Nd 0,8, Sm 0,5, Eu 0,2, Gd 0,5, Tb 0,2, Dy 0,3, Ho 0,1, Er 0,2, Tm 0,1, Yb 0,2, Lu 0,1.

Anexo A
Condiciones de Referencia de Determinación de Muestras

A.1. Las condiciones de referencia de digestión de microondas se encuentran en la Tabla A.1.

Tabla A.1 Condiciones de Referencia de Digestión de Microondas

Paso	Temperatura de Control °C	Tiempo de Calentamiento (min)	Tiempo de Mantenimiento de Temperatura (min)
1	120	5	5
2	140	5	10
3	180	5	10

A.2 Las condiciones de referencia de operación de ICP-MS se encuentran en la Tabla A.2.

Tabla A.2. Condiciones de Referencia de operación de ICP-MS

Parámetro de Instrumento	Valor	Parámetro de Instrumento	Valor
Potencia de radiofrecuencia	1350 W	Atomizador	Resistente a sal
Flujo de plasmas	15 L/min	Forma de toma	<i>Spectrum</i>
Flujo de gas auxiliar	1,0 L/min	Puntos a examinar	3
Flujo de gas portador	1,14 L/ min	Forma de examinar	automático
Temperatura de la cámara de atomización	2°C	Repetición	3

Anexo B

Factor de Conversión de Oxidados de Elementos de Tierras Raras

Elementos de tierras raras y sus oxidados comunes y los factores de conversión de los distintos elementos a oxidados se encuentran en la Tabla B.1.

Tabla B.1. Elementos de Tierras Raras y sus Oxidados Comunes y Factores de Conversión de los Distintos Elementos a Oxidados

Elemento A	Peso Atómico M	Oxidado A_mO_n	Peso Molecular M	m	Factor de Conversión F
Sc	44,96	Sc_2O_3	137,9	2	1,534
Y	88,91	Y_2O_3	225,8	2	1,270
La	138,9	La_2O_3	325,8	2	1,173
Ce	140,1	CeO_2	172,1	1	1,228
Pr	140,9	Pr_6O_{11}	1021,4	6	1,208
Nd	144,2	Nd_2O_3	336,4	2	1,166
Sm	150,4	Sm_2O_3	348,8	2	1,160
Eu	152,0	Eu_2O_3	352,0	2	1,158
Gd	157,3	Gd_2O_3	362,6	2	1,153
Tb	158,9	Tb_4O_7	747,6	4	1,176
Dy	162,5	Dy_2O_3	373,0	2	1,148
Ho	164,9	Ho_2O_3	377,8	2	1,146
Er	167,3	Er_2O_3	382,6	2	1,143
Tm	168,9	Tm_2O_3	385,8	2	1,142
Yb	173,0	Yb_2O_3	394,0	2	1,139
Lu	175,0	Lu_2O_3	398,0	2	1,137

Nota: El factor de conversión F de los distintos elementos a oxidados:

$$F = M_{[AmOn]} / (m \cdot M_{[A]})$$

En la fórmula:

A- Elemento de tierras raras;

$M_{[A]}$ - Peso atómico del elemento de tierras raras;

$M_{[AmOn]}$ - Peso molecular del oxidado de tierras raras;

m- Coeficiente de Moore del elemento de tierras raras en la fórmula de oxidados de tierras raras.