

DIN EN 15510



ICS 65.120

Entwurf

Einsprüche bis 2016-12-07
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15510:2007-10

**Futtermittel –
Probenahme- und Untersuchungsverfahren –
Bestimmung von Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Eisen,
Zink, Kupfer, Mangan, Cobalt, Molybdän und Blei mittels ICP-AES;
Deutsche und Englische Fassung FprEN 15510:2016**

Animal feeding stuffs –

Methods of sampling and analysis –

Determination of calcium, sodium, phosphorus, magnesium, potassium, iron, zinc, copper, manganese, cobalt, molybdenum and lead by ICP-AES;

German and English version FprEN 15510:2016

Aliments des animaux –

Méthodes d'échantillonnage et d'analyse –

Détermination des teneurs en calcium, sodium, phosphore, magnésium, potassium, fer, zinc, cuivre, manganèse, cobalt, molybdène et plomb par ICP-AES;

Version allemande et anglaise FprEN 15510:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-10-07 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 des 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, Burggrafenstr. 6, 10787 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 65 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 15510:2016) wurde von der Arbeitsgruppe 4 „Schwermetalle, Spurenelemente und Mineralien“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) des Technischen Komitees CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird, unter Beteiligung deutscher Experten erarbeitet.

Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NA 057-03-03 AA „Futtermittel“, (Spiegelausschuss zu CEN/TC 327) im DIN-Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) verantwortlich.

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

ISO 5725-1 siehe DIN ISO 5725-1

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der FprEN 15510 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15510:2007-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) in der Norm wurden die Elemente Arsen und Cadmium gestrichen;
- b) WARNUNG mit dem Hinweis auf „die Anwendung gefährlicher Stoffe, Verfahrensschritte und Ausrüstungsgegenstände“ in das Europäische Vorwort aufgenommen;
- c) Hinweis im Anwendungsbereich (1) und in der Kurzbeschreibung (4) auf das Aufschlussverfahren (entweder nach trockenem Veraschen und Auflösen in Salzsäure oder durch Nassaufschluss mit Salzsäure) aufgenommen;
- d) Hinweis im Anwendungsbereich aufgenommen, dass das Verfahren bei diversen Futtermitteln erfolgreich getestet wurde;
- e) der Abschnitt 3 „Begriffe“ wurde redaktionell überarbeitet und aktualisiert;
- f) der Unterabschnitt 9.1.3 „Trockenes Veraschen und Extraktion mit HCl“ wurde überarbeitet und aktualisiert;
- g) der Unterabschnitt 9.1.4 „Nassaufschluss mit HNO₃“ neu aufgenommen;
- h) Literaturhinweise erweitert;
- i) Norm redaktionell überarbeitet und den derzeit gültigen Gestaltungsregeln angepasst.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (ISO 5725-1)*

— Leerseite —

CEN/TC 327

Date: 2016-10

FprEN 15510:2016

CEN/TC 327

Secretariat: NEN

Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren — Bestimmung von Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Cobalt, Molybdän und Blei mittels ICP-AES

Aliments des animaux — Méthodes d'échantillonnage et d'analyse — Détermination des teneurs en calcium, sodium, phosphore, magnésium, potassium, fer, zinc, cuivre, manganèse, cobalt, molybdène et plomb par ICP-AES

Animal feeding stuffs — Methods of sampling and analysis — Determination of calcium, sodium, phosphorus, magnesium, potassium, iron, zinc, copper, manganese, cobalt, molybdenum and lead by ICP-AES

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Phase: Einstufiges Annahmeverfahren

Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Reagenzien	6
6 Geräte	8
7 Probenahme	9
8 Probenvorbereitung	9
8.1 Allgemeines	9
8.2 Futtermittel, die zerkleinert werden können	9
8.3 Flüssige Futtermittel	10
8.3.1 Allgemeines	10
8.3.2 Vortrocknen	10
8.3.3 Gefriertrocknen	10
8.4 Mineralische Matrices	10
9 Durchführung	10
9.1 Aufschluss	10
9.1.1 Auswahl des Verfahrens	10
9.1.2 Extraktion mit HCl	10
9.1.3 Trockenes Veraschen und Extraktion mit HCl	11
9.1.4 Nassaufschluss mit HNO ₃	11
9.2 Kalibrierung	12
9.2.1 Allgemeines	12
9.2.2 Externe Kalibrierung	12
9.2.3 Verfahren der Standardaddition	12
9.2.4 Beispiel für eine Kalibrierung mit einem Standardzusatz nach dem trockenen Veraschen – HCl	12
9.2.5 Beispiel für eine Kalibrierung mit einem Standardzusatz nach Nassaufschluss – 1 %ige HCl	13
9.2.6 Beispiel für eine Kalibrierung mit einem Standardzusatz nach Nassaufschluss mit HNO ₃	13
10 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	15
10.1 Allgemeines	15
11 Präzision	17
11.1 Ringversuch	17
11.2 Wiederholpräzision	17
11.3 Vergleichpräzision	18
12 Untersuchungsbericht	21
Anhang A (informativ) Ergebnisse der Ringversuche	22
Anhang B (informativ) Anmerkungen zu Nachweisverfahren, Störungen und Quantifizierung	27
B.1 Allgemeines	27

B.2	Störungen	27
B.2.1	Allgemeines	27
B.2.2	Spektrale Störungen (Interferenzen)	27
B.2.3	Ionisationsstörungen	27
B.2.4	Physikalische Störungen	27
B.3	Quantitative Bestimmung und Matrixangleichung	28
B.3.1	Allgemeines	28
B.3.2	Kalibrierkurve	28
B.3.3	Matrixangleichung	28
B.3.4	Standardaddition	28
	Literaturhinweise	30

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 15510:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 327 „Futtermittel – Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zum einstufigen Annahmeverfahren vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15510:2007 ersetzen.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Europäischen Norm ist möglicherweise mit der Anwendung gefährlicher Stoffe, Verfahrensschritte und Ausrüstungsgegenstände verbunden. Diese Norm kann jedoch nicht alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anführen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Europäischen Norm, angemessene Sicherheits- und Gesundheitsvorkehrungen zu treffen und vor der Anwendung die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu bestimmen.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt das Verfahren der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPAES) zur Bestimmung der Elemente Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Kobalt, Molybdän und Blei fest.

Die Elemente Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Kobalt, Molybdän und Blei werden entweder nach trockenem Veraschen und Auflösen in Salzsäure aus Futtermittel, das größtenteils aus organischer Substanz besteht, oder durch Nassaufschluss mit Salzsäure aus Futtermittel, das größtenteils aus anorganischer Substanz besteht, extrahiert.

Zur Bestimmung von extrahierbarem Blei in Mineralstoffen und Futtermitteln, die Schichtsilikate enthalten (z. B. kaolinitischer Ton), sollte Nassaufschluss mit Salpetersäure verwendet werden.

Das Verfahren wurde erfolgreich geprüft mit:

- Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Cobalt und Molybdän in den folgenden Futtermitteln: 2 Alleinfuttermittel (Schweine-, Schaffutter), 1 Einzelfuttermittel (Phosphat), 1 Mineralstoffvormischung und 2 Ergänzungsfuttermittel (2 Mineralfutter);
- Blei in 2 Einzelfuttermitteln (Phosphat, CaCO_3), 2 Futtermittel-Zusatzstoffen (Bentonit, CuSO_4) und 1 Ergänzungsfuttermittel (Mineralfutter).

Die Nachweisgrenze des Verfahrens hängt bei jedem Element von der Probenmatrix und von dem Gerät ab. Das Verfahren ist nicht zur Bestimmung einer geringen Elementkonzentration anwendbar. Die Bestimmungsgrenze sollte bei 3 mg/kg oder niedriger liegen.

Dieses Verfahren dient ebenfalls zur Bestimmung in Produkten mit hohem Gehalt des zu messenden Elements (> 5 %). Dann muss die Genauigkeit des Verfahrens im Einzelfall geprüft werden.

ANMERKUNG EN 15621 verwendet die Druckaufschlussmethode, weshalb niedrigere Ergebnisse als nach dem in dieser Norm beschriebenen Verfahren erhalten werden können.

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 ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren* (ISO 3696)

EN ISO 6498, *Futtermittel — Leitfaden für die Probenvorbereitung* (ISO 6498)

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe:

3.1

Nachweisgrenze

LOD

(en: limit of detection)

geringster gemessener Gehalt, aus dem mit einer annehmbaren statistischen Sicherheit das Vorliegen des Analyten abgeleitet werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff Die Nachweisgrenze ist numerisch gleich dem Dreifachen der Standardabweichung des Mittelwertes der unter Vergleichsbedingungen durchgeführten Blindbestimmungen ($n \geq 10$, dabei ist n = Anzahl der Messwerte).

3.2
Bestimmungsgrenze
LOQ
(en: limit of quantification)
der niedrigste Gehalt des Analyten, der mit einer annehmbaren statistischen Sicherheit gemessen werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff Wenn sowohl Richtigkeit als auch Präzision in einem Konzentrationsbereich um die Nachweisgrenze konstant sind, dann ist die Bestimmungsgrenze numerisch gleich dem Zehnfachen der Standardabweichung des Mittelwertes der unter Vergleichsbedingungen durchgeführten Blindbestimmungen ($n \geq 10$, dabei ist n = Anzahl der Messwerte).

3.3
Futtermittel-Zusatzstoffe
Stoffe, die der in der Verordnung (EG) Nr. 1831/2003 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. September 2003 über Zusatzstoffe zur Verwendung in der Tierernährung angeführten Definition von Futtermittel-Zusatzstoffen entsprechen [3]

3.4
Instandhaltungskosten
Futtermittel
Substanzen, die der Definition der Futtermittel entsprechen, sind in der EU-Richtlinie 178/2002 angeführt [4]

4 Kurzbeschreibung

Für die Bestimmung der Elemente Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Kobalt, Molybdän und Blei wird eine Prüfmenge der Probe

- trocken verascht und in Salzsäure aufgelöst, wenn das Futtermittel im Wesentlichen aus organischer Substanz besteht, oder
- nass mit Salzsäure aufgeschlossen, wenn das Futtermittel im Wesentlichen aus anorganischer Substanz besteht.

Zur Bestimmung von extrahierbarem Blei in Mineralstoffen und Futtermitteln, die Schichtsilikate enthalten (z. B. kaolinitischer Ton), sollte Nassaufschluss mit Salpetersäure verwendet werden.

Die Konzentration der Elemente Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Cobalt, Molybdän und Blei wird mit Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) unter Anwendung des Verfahrens der externen Kalibrierung oder der Standardaddition bestimmt.

5 Reagenzien

Es sind nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit zu verwenden, sofern nichts anderes angegeben ist.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Europäischen Norm ist möglicherweise mit der Anwendung gefährlicher Stoffe, Verfahrensschritte und Ausrüstungsgegenstände verbunden. Diese Norm kann jedoch nicht alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anführen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Europäischen Norm, angemessene Sicherheits- und

Gesundheitsvorkehrungen zu treffen und vor der Anwendung die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu bestimmen.

5.1 Wasser, entsprechend Qualität 2, wie in EN ISO 3696 festgelegt.

5.2 Salpetersäure, konzentriert, mindestens 65 %ig (Massenanteil), mit einer Dichte von etwa (HNO_3) 1,42 g/ml.

5.3 Verdünnte Salpetersäure, herzustellen durch Mischen von 1 Volumenanteil Salpetersäure (5.2) mit 1 Volumenanteil Wasser.

5.4 Salpetersäure-Lösung mit einer Konzentration von 5 % (Massenkonzentration), wie folgt herzustellen: 160 ml verdünnte Salpetersäure (5.3) sind in einen 1 000-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren, und der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

5.5 Salpetersäure-Lösung mit einer Konzentration von 2 % (Volumenanteil in Prozent), wie folgt herzustellen: 20 ml verdünnte Salpetersäure (5.2) sind in einen 1 000-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren, und der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

5.6 Salzsäure, konzentriert, mindestens 30 %ig (Massenanteil), mit einer Dichte von etwa (HCl) 1,15 g/ml.

5.7 Verdünnte Salzsäure, herzustellen durch Mischen von 1 Volumenanteil Salzsäure (5.6) mit 1 Volumenanteil Wasser.

5.8 Salzsäure-Lösung mit einer Konzentration von 1 % (Massenkonzentration), wie folgt herzustellen: 60 ml verdünnte Salzsäure (5.7) sind in einen 1 000-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren, und der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

5.9 Element-Stammlösungen

Ca, Na, P, Mg, K, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo, Pb

$c = 1\,000\text{ mg/l}$.

Der Anwender sollte eine geeignete Stammlösung auswählen. Im Handel sind sowohl Einzelelement-Stammlösungen als auch Mehrelement-Stammlösungen mit entsprechender Spezifikation unter Angabe der verwendeten Säure und des angewendeten Herstellungsverfahrens erhältlich. Die Verwendung zertifizierter Stammlösungen wird empfohlen.

Stammlösungen sollten nicht nach Ablauf des Verfallsdatums verwendet werden. Element-Stammlösungen mit anderen Konzentrationen als 1 000 mg/l dürfen ebenso verwendet werden.

5.10 Standardlösungen

5.10.1 Allgemeines

In Abhängigkeit vom Anwendungsbereich können unterschiedliche Mehrelement-Standardlösungen notwendig sein. Im Allgemeinen müssen beim Mischen von Mehrelement-Standardlösungen deren chemische Verträglichkeit und die mögliche Hydrolyse der Bestandteile berücksichtigt werden. Spektrale Störungen von anderen Elementen in Mehrelement-Standardlösungen müssen ebenfalls beachtet werden (Anhang B, B.2.2). Die nachstehend angeführten Beispiele berücksichtigen auch den Messbereich von verschiedenen Atomemissionsspektrometern mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-Atomemissionsspektrometer) und die erwartete Konzentration des Elements in Futtermitteln.

Bei den Mehrelement-Standardlösungen wird davon ausgegangen, dass diese, wenn sie im Dunkeln aufbewahrt werden, für mehrere Monate stabil sind.

Es können andere Elementkombinationen in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet werden, wenn aus den Element-Stammlösungen (5.9) die Standardreihe mit der gleichen Säure und in derselben Säurekonzentration wie die Prüflösung verdünnt wird, die die Konzentrationsbereiche der zu bestimmenden Elemente umfassen.

5.10.2 Mehrelement-Standardlösung - Ca, Na, P, Mg und K in 1 %iger HCl

$c(\text{Ca, Na, P, Mg, K}) = 40 \text{ mg/l}$

40,0 ml von jeder Element-Stammlösung (Ca, Na, P, Mg, K) (5.9) sind in einen 1 000-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren. 60 ml verdünnte Salzsäure (5.7) sind hinzuzufügen. Der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen, und die Lösung ist in eine geeignete Vorratsflasche zu überführen.

5.10.3 Mehrelement-Standardlösung - Fe, Zn, Cu, Mn, Co und Mo in 1 %iger HCl

$c(\text{Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo}) = 50 \text{ mg/l}$

50,0 ml von jeder Element-Stammlösung (Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo) (5.9) sind in einen 1 000-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren. 60 ml verdünnte Salzsäure (5.7) sind hinzuzufügen. Der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen, und die Lösung ist in eine geeignete Vorratsflasche zu überführen.

5.10.4 Mehrelement-Standardlösung - Pb in 5 %iger HNO₃

$c(\text{Pb}) = 100 \text{ mg/l}$

100,0 ml von jeder Element-Stammlösung (Pb) (5.9) sind in einen 1 000-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren. 160 ml verdünnte Salpetersäure (5.3) sind hinzuzufügen. Der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen, und die Lösung ist in eine geeignete Vorratsflasche zu überführen.

6 Geräte

6.1 Labormühle

6.1.1 Es sind Labormühlen zu verwenden, die so ausgestattet sind, dass es zu keiner Verunreinigung der Proben kommt.

6.1.2 Labormühle, mit der bis zu einer Teilchengröße von 1 mm zerkleinert werden kann, z. B. eine Messermühle oder ein gleichwertiges Gerät.

6.1.3 Labormühle für mineralische Matrices, mit der bis zu einer Teilchengröße von 0,5 mm zerkleinert werden kann, z. B. eine Kugelmühle, Zentrifugalmühle oder ein gleichwertiges Gerät.

6.1.4 Mörser mit Pistill, frei von Verunreinigungen.

6.2 Analysenwaage, mit der auf die Genauigkeit von 1 mg gewogen werden kann.

6.3 Elektrische Heizplatte, mit Temperaturregelung.

6.4 Veraschungstiegel, aus Platin, Quarz oder Porzellan.

6.5 Elektrischer Muffelofen, der auf einer Temperatur von $450 \text{ °C} \pm 20 \text{ °C}$ gehalten werden kann.

Die tatsächliche Temperatur im Ofen muss überprüft werden, weil sich diese Temperatur wesentlich von der eingestellten Temperatur unterscheiden kann.

6.6 Becherglas, Fassungsvermögen 250 ml.

6.7 Messkolben mit einer Marke, mit Fassungsvermögen von 100 ml, 500 ml und 1 000 ml.

6.8 Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma

Als Mindestanforderung muss das Gerät mit quengerichtetem Plasma (Radialplasma) ausgestattet sein; längsgerichtetes Plasma (Axialplasma) ist in gleichem Maße zulässig. Eine Untergrundkorrektur muss, falls notwendig, ebenfalls durchgeführt werden. Die Einstellungen der Betriebsbedingungen (z. B. Beobachtungshöhe, Gasströme, Hochfrequenz oder Plasmaleistung, Probenzufuhr rate, Integrationszeit, Anzahl der Wiederholungen, ...) müssen nach den Anweisungen des Herstellers optimiert werden.

6.9 Gefriertrocknungsanlage, mit der flüssige Futtermittel gefriergetrocknet werden können.

6.10 Ofen zum Vortrocknen, der eine Temperatur von 70 ($\pm$ 5) °C halten kann.

7 Probenahme

Die Probenahme ist nicht Bestandteil des in dieser Internationalen Norm beschriebenen Verfahrens. Ein empfohlenes Probenahmeverfahren ist in EN ISO 6497 [2] angegeben.

Es ist wichtig, dass das Laboratorium eine Probe erhält, die tatsächlich repräsentativ ist und die während des Transportes oder der Lagerung nicht beschädigt oder verändert wurde.

8 Probenvorbereitung

8.1 Allgemeines

Die Untersuchungsprobe in Übereinstimmung mit EN ISO 6498 vorbereiten.

- Das Zerkleinern muss unter Bedingungen erfolgen, bei denen die Substanz nicht nennenswert erwärmt wird.
- Der Arbeitsgang ist so oft wie notwendig zu wiederholen, und die Ausführung muss möglichst schnell erfolgen, um eine Aufnahme oder einen Verlust von Bestandteilen (Wasser) zu verhindern.
- Das gesamte zerkleinerte Produkt ist in einen Kolben, z. B. aus Polypropylen, zu überführen, der mit einem Stopfen verschlossen und auf eine Weise aufbewahrt werden kann, bei der Änderungen in der Zusammensetzung verhindert werden.
- Vor der Einwaage zur Analyse muss die gesamte Untersuchungsprobe aus Gründen der Homogenität gründlich gemischt werden.

8.2 Futtermittel, die zerkleinert werden können

Die Laborprobe (üblicherweise 500 g) ist mit einer Mühle (6.1.2) oder einem Mörser (6.1.4) zu zerkleinern, bis eine Teilchengröße von 1 mm oder weniger erreicht ist.

8.3 Flüssige Futtermittel

8.3.1 Allgemeines

Flüssige Futtermittel müssen nach dem in 8.3.2 beschriebenen Verfahren vorgetrocknet oder nach dem in 8.3.3 beschriebenen Verfahren gefriergetrocknet werden.

8.3.2 Vortrocknen

Die Laborprobe ist zur Verringerung des Feuchtegehaltes für mindestens 16 h bei einer Temperatur von $(70 \pm 5) ^\circ\text{C}$ in einem Ofen (6.10) vorzutrocknen. Die Masse der Probe wird vor und nach dem Vortrocknen mit einer Analysenwaage (6.2) bestimmt. Die vorgetrocknete Probe ist nach 8.2 zu zerkleinern.

8.3.3 Gefriertrocknen

Die Laborprobe muss gemäß der Gebrauchsanweisung der Gefriertrocknungsanlage (6.9) gefriergetrocknet werden. Die Masse der Probe wird vor und nach dem Gefriertrocknen mit einer Analysenwaage (6.2) bestimmt. Die gefriergetrocknete Probe ist nach 8.2 zu zerkleinern.

8.4 Mineralische Matrices

Mineralische Matrices, mit Ausnahme von Mineralstoffprodukten, die Kristallwasser enthalten, z. B. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sind mit einer Mühle (6.1.3) oder einem Mörser (6.1.4) zu zerkleinern, bis eine Teilchengröße von 0,5 mm oder weniger erreicht ist. Mineralstoffverbindungen, die Kristallwasser enthalten, sollten nicht zerkleinert werden.

9 Durchführung

9.1 Aufschluss

9.1.1 Auswahl des Verfahrens

9.1.1.1 Bestimmung von Ca, Na, P, mg, K, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo und Pb

Wenn die Untersuchungsprobe aus Futtermittel stammt, das im Wesentlichen anorganische Substanzen enthält, oder ein Produkt ist, das möglicherweise Phosphate enthält, ist nach 9.1.2 vorzugehen.

Wenn die Untersuchungsprobe aus Futtermittel stammt, das organische Substanzen enthält, und frei von Phosphaten ist, die beim Veraschen nicht lösliche Produkte ergeben, ist nach 9.1.3 vorzugehen.

Wenn die Untersuchungsprobe organische Substanzen und Phosphate enthält, ist nach 9.1.2 vorzugehen.

9.1.1.2 Ermittlung von extrahierbarem Pb

Zur Bestimmung von extrahierbarem Blei in Mineralstoffen und Futtermitteln, die Schichtsilikate enthalten (z. B. kaolinitischer Ton), ist nach 9.1.4 vorzugehen.

9.1.2 Extraktion mit HCl

Etwa 1 g der vorbereiteten Untersuchungsprobe ist auf 1 mg in ein 250-ml-Becherglas (6.6) einzuwägen.

30 ml verdünnte Salzsäure (5.7) sind hinzuzufügen. Etwa 100 ml Wasser sind hinzuzufügen.

Das Becherglas (6.6) ist mit einem Uhrglas abzudecken, und der Becherinhalt ist für 30 min auf einer Heizplatte (6.3) zu kochen.

Der Becherinhalt ist abkühlen zu lassen. Die Flüssigkeit ist in einen 500-ml-Messkolben (6.7) zu überführen, wobei das Becherglas und das Uhrglas mehrmals mit Wasser zu spülen sind.

Die Flüssigkeit ist abkühlen zu lassen, der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

Nach dem Homogenisieren ist die Flüssigkeit durch ein trockenes Papierfaltenfilter in einen trockenen konischen Kolben zu filtrieren. Die erste Filtratportion ist zum Spülen der Glasgeräte zu verwenden und dann zu verwerfen. Wenn die Bestimmung nicht unmittelbar nach dem Filtrieren erfolgt, muss der konische Kolben mit dem Filtrat mit einem Stopfen verschlossen werden.

Parallel zur Extraktion ist nur mit den Reagenzien und nach demselben Verfahren wie bei den Proben eine Blindbestimmung durchzuführen.

Das weitere Vorgehen ist unter 9.2 beschrieben.

Wenn die erwartete Konzentration des Elements unter 100 mg/kg liegt, ist wie in 9.1.2 beschrieben zu verfahren, jedoch unter Verwendung von 12 ml verdünnter Salzsäure (5.7) und etwa 70 ml Wasser, und die Flüssigkeit ist in einen 100-ml-Messkolben (6.7) zu überführen.

9.1.3 Trockenes Veraschen und Extraktion mit HCl

Etwa 5 g der vorbereiteten Untersuchungsprobe sind auf 1 mg in einen Veraschungstiegel (6.4) einzuwägen.

Die Einwaage ist in einem auf eine Temperatur von 450 °C eingestellten Ofen (6.5) zu veraschen, bis eine weiße oder graue Asche erhalten wird (eine geringe Menge an Kohlenstoff stört nicht).

Die Asche ist in ein 250-ml-Becherglas (6.6) mit 30 ml verdünnter Salzsäure (5.7) zu überführen. 100 ml Wasser sind hinzuzufügen.

Das Becherglas (6.6) ist mit einem Uhrglas abzudecken, und der Becherinhalt ist für 30 min auf einer Heizplatte (6.3) zu kochen.

Der Becherinhalt ist abkühlen zu lassen. Die Flüssigkeit ist in einen 500-ml-Messkolben (6.7) zu überführen, wobei das Becherglas und das Uhrglas mehrmals mit Wasser zu spülen sind.

Die Flüssigkeit ist abkühlen zu lassen, der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

Nach dem Homogenisieren ist die Flüssigkeit durch ein trockenes Papierfaltenfilter in einen trockenen konischen Kolben zu filtrieren. Die erste Filtratportion ist zum Spülen der Glasgeräte zu verwenden und dann zu verwerfen. Wenn die Bestimmung nicht unmittelbar nach dem Filtrieren erfolgt, muss der konische Kolben mit dem Filtrat mit einem Stopfen verschlossen werden.

Parallel zur Extraktion ist nur mit den Reagenzien und nach demselben Verfahren wie bei den Proben eine Blindbestimmung durchzuführen.

Das weitere Vorgehen ist unter 9.2 beschrieben.

Wenn die erwartete Konzentration des Elements unter 100 mg/kg liegt, ist wie in 9.1.3 beschrieben zu verfahren, jedoch unter Verwendung von 12 ml verdünnter Salzsäure (5.7) und etwa 70 ml Wasser, und die Flüssigkeit ist in einen 100-ml-Messkolben (6.7) zu überführen.

9.1.4 Nassaufschluss mit HNO₃

Etwa 2 g der vorbereiteten Untersuchungsprobe sind auf 1 mg in ein 250-ml-Becherglas (6.6) einzuwägen.

16 ml verdünnte Salpetersäure (5.3) sind hinzuzufügen. Etwa 70 ml Wasser sind hinzuzufügen.

Das Becherglas (6.6) ist mit einem Uhrglas abzudecken, und der Becherinhalt ist für 30 min auf einer Heizplatte (6.3) zu kochen.

Der Becherinhalt ist abkühlen zu lassen. Die Flüssigkeit ist in einen 100-ml-Messkolben (6.7) zu überführen, wobei das Becherglas und das Uhrglas mehrmals mit Wasser zu spülen sind.

Die Flüssigkeit ist abkühlen zu lassen, der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

Nach dem Homogenisieren ist die Flüssigkeit durch ein trockenes Papierfaltenfilter in einen trockenen konischen Kolben zu filtrieren. Die erste Filtratportion ist zum Spülen der Glasgeräte zu verwenden und dann zu verwerfen. Wenn die Bestimmung nicht unmittelbar nach dem Filtrieren erfolgt, muss der konische Kolben mit dem Filtrat mit einem Stopfen verschlossen werden.

Parallel zur Extraktion ist nur mit den Reagenzien und nach demselben Verfahren wie bei den Proben eine Blindbestimmung durchzuführen.

Das weitere Vorgehen ist unter 9.2 beschrieben.

9.2 Kalibrierung

9.2.1 Allgemeines

Die Kalibrierung muss durch eine externe Kalibrierung oder nach dem Verfahren der Standardaddition erfolgen. Im Allgemeinen sollte die Kalibrierkurve linear sein. Es kann eine nichtlineare Kalibrierfunktion angewendet werden, wenn sie gut beschrieben ist. Wenn ein (externes) Kalibrierverfahren angewendet wird, muss eine geeignete Matrixangleichung der Kalibrierlösungen durchgeführt werden (siehe Anhang B).

9.2.2 Externe Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt mit mindestens zwei Kalibrierlösungen, von denen eine die Blindwert-Kalibrierlösung ist. In sämtlichen Fällen sollte die Linearität regelmäßig überprüft werden. Falls Linearität gewährleistet ist, ist mit mindestens zwei Kalibrierlösungen zu kalibrieren, falls Linearität nicht gewährleistet ist, ist mit mindestens drei Kalibrierlösungen in gleichem Abstand zu kalibrieren (B.3.2).

9.2.3 Verfahren der Standardaddition

Die Kurve der Standardaddition sollte mindestens zwei Punkte umfassen, von denen einer dem Standardzusatz entspricht (B.3.4). Bei den Elementen, deren Konzentration in der Nähe der Bestimmungsgrenze liegt, sollte die Kurve der Standardaddition mindestens vier Punkte umfassen, von denen drei Standardzusätze sind. Wenn drei Standardadditionen verwendet werden, sollte die Konzentration des Standardzusatzes mit der höchsten Konzentration das Drei- bis Fünffache der Konzentration der Probenlösung betragen.

9.2.4 Beispiel für eine Kalibrierung mit einem Standardzusatz nach dem trockenen Veraschen – HCl

BEISPIEL Bestimmung von Kupfer in einem Mischfutter mit einer erwarteten Konzentration von Cu von 200 mg/kg.

9.2.4.1 Herstellung der Prüflösung

50,0 ml des Filtrats der Prüfmenge (9.1.3) sind in einen 100-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren, und dieser ist bis zur Marke mit der 1%igen Salzsäure-Lösung (5.8) aufzufüllen.

9.2.4.2 Herstellung der Blindwertlösung

50,0 ml des Filtrats der Blindwertlösung (9.1.3) sind in einen 100-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren, und dieser ist bis zur Marke mit der 1 %igen Salzsäure-Lösung (5.8) aufzufüllen.

9.2.4.3 Herstellung der Lösung mit Standardzusatz

50,0 ml des Filtrats der Prüfmenge (9.1.3) sind in einen 100-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren, 2,0 ml der Mehrelement-Standardlösung – Fe, Zn, Cu, Mn, Co und Mo in 1 %iger HCl (5.10.3) sind hinzuzufügen und der Kolben ist bis zur Marke mit der 1 %igen Salzsäure-Lösung (5.8) aufzufüllen.

9.2.5 Beispiel für eine Kalibrierung mit einem Standardzusatz nach Nassaufschluss – 1 %ige HCl

BEISPIEL Bestimmung von Calcium in einer Mineralstoffmischung mit einer erwarteten Konzentration von Ca von 2 000 mg/kg.

9.2.5.1 Herstellung der Prüflösung

50,0 ml des Filtrats der Prüfmenge (9.1.2) sind in einen 100-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren, und dieser ist bis zur Marke mit der 1 %igen Salzsäure-Lösung (5.8) aufzufüllen.

9.2.5.2 Herstellung der Blindwertlösung

50,0 ml des Filtrats der Blindwertlösung (9.1.2) sind in einen 100-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren, und dieser ist bis zur Marke mit der 1 %igen Salzsäure-Lösung (5.8) aufzufüllen.

9.2.5.3 Herstellung der Lösung mit Standardzusatz

50,0 ml des Filtrats der Prüfmenge (9.1.2) sind in einen 100-ml-Messkolben (6.7) zu pipettieren, 10 ml der Mehrelement-Standardlösung – Mineralstoffe in 1 %iger HCl (5.10.2) sind hinzuzufügen und der Kolben ist bis zur Marke mit der 1 %igen Salzsäure-Lösung (5.8) aufzufüllen.

9.2.6 Beispiel für eine Kalibrierung mit einem Standardzusatz nach Nassaufschluss mit HNO₃

BEISPIEL Bestimmung von extrahierbarem Blei in Mineralstoffen und Futtermitteln, die Schichtsilikate enthalten (z. B. kaolinitischer Ton), mit einer erwarteten Konzentration von Pb von 20 mg/kg.

9.2.6.1 Herstellung der Prüflösung

10,0 ml des Filtrats der Prüfmenge (9.1.4) sind in ein Reagenzglas für ICP zu pipettieren.

9.2.6.2 Herstellung der Blindwertlösung

10,0 ml des Filtrats der Blindwertlösung (9.1.4) sind in ein Reagenzglas für ICP zu pipettieren.

9.2.6.3 Herstellung der Lösung mit Standardzusatz

10,0 ml des Filtrats der Prüfmenge (9.1.4) sind in ein Reagenzglas für ICP zu pipettieren. 40 µl der Mehrelement-Standardlösung – Pb in 5 %iger HNO₃ (5.10.4), sind dazu zu pipettieren.

9.3 Bestimmung

9.3.1 Allgemeines

Vor dem Betreiben des ICP-AES-Systems sind Analysenlinien, Empfindlichkeit, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Präzision, linearer Arbeitsbereich und Störungen zu ermitteln.

9.3.2 Bestimmung durch Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma

9.3.2.1 Allgemeines

In Tabelle 1 sind relevante Analysenlinien und mögliche Störungen für die Bestimmung mit ICP-AES angegeben. Es können auch andere Wellenlängen als die in Tabelle 1 festgelegten angewendet werden (siehe auch Anhang B).

Tabelle 1 — Ausgewählte Emissionswellenlängen und Störungen bei der Bestimmung mit ICP-AES

Element	Emissionswellenlänge (nm)	Störung
Ca	315,887 317,933 393,366	Co Fe, V
Co	228,616	Ti
Cu	324,754 327,396	Ti, Fe
Fe	238,200 259,940	Co
K	766,490 769,900	Mg, Ar
Mg	279,079 279,553 285,213	Fe

Element	Emissionswellenlänge (nm)	Störung
Mn	257,610 293,306	Fe, Mo, Cr Al, Fe
Mo	202,030 204,598	Al, Fe
Na	330,237 588,995 589,592	Ar
P	178,287 213,618 214,914 177,428	I Cu, Fe, Mo, Zn Cu, Al, Mg Cu
Pb	216,999 220,353 261,418	Al, Co, Ti
Zn	206,200 213,856	Cr P, Cu, Ni, Fe

9.3.2.2 Externes Kalibrierverfahren

Die Blindwertlösung (9.1), die Kalibrierlösungen (9.2.1) und die Prüflösung (9.1) sind in aufsteigender Gehaltsfolge einzeln anzusaugen und in das Plasma zu sprühen, die Emission des zu bestimmenden Elements ist zu messen. Jeder Wert sollte aus mindestens drei Einzelmessungen ermittelt werden. Wenn die Werte innerhalb eines zulässigen Bereichs liegen, ist deren Mittelwert zu bilden. Nach jeder Messung wird bei Ca, Na, P, Mg, K, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo und Pb 2 %ige Salpetersäure-Lösung (5.5) angesaugt.

9.3.2.3 Verfahren der Standardaddition

Die Blindwertlösung (9.2.4.2, 9.2.5.2 oder 9.2.6.2), die Prüflösung (9.2.4.1, 9.2.5.1 oder 9.2.6.1) und der Standardzusatz (9.2.4.3, 9.2.5.3 oder 9.2.6.3) sind in aufsteigender Gehaltsfolge einzeln anzusaugen und in das Plasma zu sprühen, die Emission des zu bestimmenden Elements ist zu messen. Es werden mindestens zwei Wiederholungen durchgeführt. Wenn die Werte innerhalb eines zulässigen Bereichs liegen, ist deren Mittelwert zu bilden. Nach jeder Messung wird bei Ca, Na, P, Mg, K, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo und Pb 2 %ige Salpetersäure-Lösung (5.5) angesaugt.

10 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

10.1 Allgemeines

Das Netto-Signal ist als die Impulsanzahl bei der ausgewählten Wellenlänge, korrigiert um den Beitrag von Untergrundsignalen, festgelegt.

10.2 Externe Kalibrierung

Im Fall einer linearen Kalibrierkurve, die mit einer Blindwert-Kalibrierlösung und einer Kalibrierlösung erstellt wurde, kann die Kalibrierfunktion wie folgt beschrieben werden:

$$S_{st} = c_{st} \times b + a \quad (1)$$

Dabei ist

S_{st} das Nettosignal der Kalibrierlösung;

c_{st} die Konzentration der Kalibrierlösung, in mg/l;

b der Anstieg;

a der Schnittpunkt.

Die Elementkonzentration c_f im Filtrat der Prüfmenge, in mg/l, ist unter Verwendung des Anstiegs b und des Schnittpunktes a , ermittelt in (1), wie folgt zu berechnen:

$$c_f = \frac{S_f - a}{b} \quad (2)$$

Dabei ist

S_f das Nettosignal der Prüflösung.

10.3 Verfahren der Standardaddition mit einmaligem Standardzusatz

Im einfachsten Fall der Standardaddition, bei dem nur ein Standardzusatz erfolgt, wird die Elementkonzentration c_f in mg/l, im Filtrat der Prüfmenge wie folgt bestimmt:

$$c_f = \frac{S_0 \times V_s \times c_s}{(S_1 - S_0) \times V_f} \quad (3)$$

Dabei ist

c_s die Konzentration der Standardlösung, in mg/l;

V_s das hinzugefügte Volumen der Standardlösung, in l;

V_f das zur Herstellung der Prüflösung verwendete Volumen des Filtrats der Prüfmenge, in l;

S_0 das Nettosignal der Prüflösung;

S_1 das Nettosignal nach dem Standardzusatz.

10.4 Verfahren der Standardaddition mit mehrmaligem Standardzusatz

Im Fall von mehreren Standardzusätzen sind zur Bestimmung der Elementkonzentration der Prüflösung Regressionsverfahren auf der Grundlage des linearen Modells der Variable y als eine Funktion der Variable x anzuwenden. Im Allgemeinen kann dieses Modell wie folgt beschrieben werden:

$$y_i = a + b \times x_i \quad (4)$$

In diesem besonderen Fall von drei Standardzusätzen,

$$y_i = S_i \quad (\text{für } i = 0, 1, 2, 3) \quad (5)$$

$$x_i = c_s \times V_i \quad (\text{für } i = 0, 1, 2, 3) \quad (6)$$

Dabei ist

c_s die Konzentration der Standardlösung, in mg/l;

V_i die verschiedenen Volumina der zugefügten Standardlösung, in l;

S_i die Nettosignale nach den verschiedenen Standardzusätzen.

Die Werte von a und b können anschließend wie folgt berechnet werden:

$$b = \frac{n \times \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (7)$$

$$a = \frac{\sum y_i - b \times \sum x_i}{n} \quad (8)$$

Dabei ist

n die Anzahl der gemessenen Lösungen ($n=4$ im Fall von drei Standardzusätzen).

Die Elementkonzentration c_f in mg/l, des Filtrats der Prüfmenge kann mit folgender Gleichung ermittelt werden:

$$c_f = \frac{a}{b} \quad (9)$$

Dabei ist

V_f das zur Herstellung der Prüflösung verwendete Volumen des Filtrats der Prüfmenge, in l.