

DIN EN 15621



ICS 65.120

Entwurf

Einsprüche bis 2016-12-07
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15621:2012-04

**Futtermittel –
Probenahme- und Untersuchungsverfahren –
Bestimmung von Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium,
Schwefel, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan und Kobalt nach Druckaufschluss
mittels ICP-AES;
Deutsche und Englische Fassung FprEN 15621:2016**

Animal feeding stuffs –
Methods of sampling and analysis –
Determination of calcium, sodium, phosphorus, magnesium, potassium, sulphur, iron, zinc,
copper, manganese and cobalt after pressure digestion by ICP-AES;
German and English version FprEN 15621:2016

Aliments pour animaux –
Méthodes d'échantillonnage et d'analyse –
Détermination des teneurs en calcium, sodium, phosphore, magnésium, potassium, soufre, fer,
zinc, cuivre, manganèse et cobalt après digestion sous pression par ICP-AES;
Version allemande et anglaise FprEN 15621:2016

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 81 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 15621:2016) 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 15621 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15621:2012-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) WARNUNG mit dem Hinweis auf den Einsatz gesundheitsgefährdender Reagenzien in das Europäische Vorwort aufgenommen;
- b) der Abschnitt 3 „Begriffe“ in die Norm neu aufgenommen (dadurch auch Anpassung der Nummerierung der folgenden Abschnitte und Unterabschnitte);
- c) der Unterabschnitt 9.2 „Extrahierbares Blei in Mineralstoffen und Futtermitteln, die Schichtsilikate enthalten (z. B. kaolinitischer Ton) – Extraktion mit verdünnter Salpetersäure“ neu aufgenommen;
- d) 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)*

Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren — Bestimmung von Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Schwefel, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan und Kobalt nach Druckaufschluss mittels ICP-AES

Aliments pour animaux — Méthodes d'échantillonnage et d'analyse — Détermination des teneurs en calcium, sodium, phosphore, magnésium, potassium, soufre, fer, zinc, cuivre, manganèse et cobalt après digestion sous pression ICP-AES

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

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Phase: Einstufiges Annahmeverfahren
Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Reagenzien	5
6 Geräte	6
7 Probenahme	6
8 Vorbereitung der Untersuchungsprobe	7
8.1 Allgemeines	7
8.2 Futtermittel, die zerkleinert werden können	7
8.3 Flüssige Futtermittel	7
9 Durchführung	8
9.1 Druckaufschluss – Herstellung der Blindwertlösung und der Prüflösung	8
9.2 Extrahierbares Blei in Mineralstoffen und Futtermitteln, die Schichtsilikate enthalten (z. B. kaolinitischer Ton) – Extraktion mit verdünnter Salpetersäure	8
9.3 Kalibrierung	8
9.4 Bestimmung	9
10 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	10
10.1 Allgemeines	10
10.2 Externe Kalibrierung	10
10.3 Verfahren der Standardaddition mit einmaligem Standardzusatz	11
10.4 Verfahren der Standardaddition mit mehrmaligem Standardzusatz	11
10.5 Berechnung des Elementgehalts in der Probe	12
11 Präzision	13
11.1 Ringversuch	13
11.2 Wiederholpräzision	13
11.3 Vergleichpräzision	13
12 Untersuchungsbericht	19
Anhang A (informativ) Ergebnisse des Ringversuches	20
Anhang B (informativ) Anmerkungen zu Nachweisverfahren, Störungen und quantitativer Bestimmung, Druckaufschluss	36
B.1 Allgemeines	36
B.2 Störungen	36
B.3 Quantitative Bestimmung und Matrixangleichung	37
B.4 Druckaufschlussbedingungen	38
Literaturverzeichnis	40

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN 15621:2016) 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 15621:2012 ersetzen.

WARNUNG — Das in dieser Norm beschriebene Verfahren ist mit der Verwendung von Reagenzien verbunden, die eine Gesundheitsgefährdung darstellen. Die Norm erhebt nicht den Anspruch, alle verbundenen Sicherheitsprobleme anzuführen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Norm, vor Anwendung des Standards angemessene Vorkehrungen für den Gesundheitsschutz der Mitarbeiter zu ergreifen und sicherzustellen, dass Vorschriften und gesetzliche Anforderungen eingehalten werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Elemente Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Schwefel, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan und Kobalt in Futtermitteln mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPAES) nach Druckaufschluss fest.

Das Verfahren wurde für die Elemente Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Schwefel, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan und Kobalt in den folgenden 11 Tierfuttermitteln vollständig statistisch geprüft und bewertet: 2 Alleinfuttermittel (Schweine-, Schaffutter), 3 Ergänzungsfuttermittel (3 Mineralstoffmischungen), 1 Mineralstoffvormischung, 3 Einzelfuttermittel (MgO, Phosphat, CaCO₃) und 2 Futtermittel-Zusatzstoffe (CuSO₄, Bentonit).

Bei Kalium und Schwefel waren die HorRat-Werte meistens höher als 2. Deshalb ist das Verfahren für diese Elemente eher als Screening-Verfahren und nicht für Bestätigungszwecke geeignet.

Die bei anderen Elementen, wie Molybdän, Blei, Cadmium und Arsen, erzielten Ergebnisse wurden im Rahmen von 11 Futtermittelproben nicht vollständig statistisch geprüft und bewertet, da diese Elemente nicht in Konzentrationen vorkamen, die in den meisten dieser Proben höher als die Bestimmungsgrenze waren. Deshalb ist bei Anwendung dieses Mehrelementverfahrens eine einzelne laborspezifische Validierung notwendig.

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

Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens ist bei jedem Element sowohl von der Probenmatrix als auch von dem Gerät abhängig. Das Verfahren ist nicht für die Bestimmung von geringen Elementkonzentrationen anwendbar. Eine Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg sollte normalerweise erreicht werden.

ANMERKUNG 1 Dieses Verfahren kann ebenfalls zur Bestimmung in Produkten mit hohem Gehalt des zu messenden Elements (> 5 %) angewendet werden, jedoch muss die Fehlergrenze des Verfahrens im Einzelfall geprüft werden.

ANMERKUNG 2 Die Ergebnisse nach dieser Europäischen Norm EN 15621 können höher sein als die nach EN 15510, da EN 15621 die Druckaufschlussmethode verwendet.

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 Begriffe nach der europäischen Gesetzgebung.

4 Kurzbeschreibung

Für die Bestimmung von Calcium, Natrium, Phosphor, Magnesium, Kalium, Schwefel, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Kobalt, Molybdän, Blei, Cadmium und Arsen wird eine Prüfmenge der Probe unter Druck aufgeschlossen.

Die Konzentration der Elemente wird mittels 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 und Wasser entsprechend Qualität 2 nach EN ISO 3696 zu verwenden.

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 Salpetersäure, konzentriert, mindestens 65 %ig (Massenanteil), $c(\text{HNO}_3) = 14,4 \text{ mol/l}$, mit einer Dichte von etwa $\rho(\text{HNO}_3)$ von 1,42 g/ml.

5.2 Salpetersäure-Lösung, mit einem Volumenanteil von 2 %

Wie folgt herstellen: 20 ml konzentrierte Salpetersäure (5.1) werden in einen 1 000-ml-Messkolben (6.4) pipettiert und der Kolben wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

5.3 Wasserstoffperoxid, mindestens 30 %ig (Massenanteil).

5.4 Element-Stammlösungen.

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

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

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.

ANMERKUNG Element-Stammlösungen mit anderen Konzentrationen als 1 000 mg/l sind ebenso zulässig.

5.5 Standardlösungen.

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, die von den anderen in den Mehrelement-Standardlösungen enthaltenen Elementen ausgehen, müssen ebenfalls berücksichtigt werden.

Es können verschiedene Elementkombinationen in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet werden, wenn aus den Stammlösungen (5.4) die Standardreihe mit der gleichen Säure und in derselben Säurekonzentration wie die Prüflösung verdünnt wird, die die Konzentrationsbereiche der zu bestimmenden Elemente umfasst.

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

6 Geräte

Übliche Laborausrüstung und insbesondere folgende Geräte:

ANMERKUNG Bei der Natriumbestimmung im niedrigen Konzentrationsbereich wird empfohlen, keine Glasgeräte zu verwenden, da Glasgeräte eine Verunreinigungsquelle von Natrium darstellen können.

6.1 Labormühle

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

6.1.2 Labormühle, mit der bis zu einer Teilchengröße von 0,1 mm zerkleinert werden kann, z. B. eine Kugelmühle oder ein gleichwertiges Gerät.

ANMERKUNG Elemente in der zu analysierenden Probe (z. B. Adsorption, Verunreinigung).

6.2 Analysenwaage, mit der auf 1 mg genau gewogen werden kann.

6.3 Druckaufschlussgerät, handelsüblich.

Das Gerät muss hinsichtlich der Sicherheitsdruckaufschlussgefäße geprüft werden, ob diese aus säureresistenten Materialien hergestellt sind und deren Probenhalter aus säureresistentem Material mit einem geringen Grad an Verunreinigung mit den zu bestimmenden Elementen bestehen. Erhältlich ist ein Gerät mit einem Hochdruck-Veraschungssofen mit oder ohne den Autoklav-Außendruck.

Den Polytetrafluorethylen-(PTFE-)Haltern sind graduierte Quarz-, Fluorethylenpropylen-(FEP-) oder Perfluoroalkoxy-(PFA-)Halter vorzuziehen. Es wird empfohlen, bei Zersetzungstemperaturen über 230 °C Quarz zu verwenden.

6.4 Messkolben mit einer Marke, mit einem Fassungsvermögen von 1 000 ml.

6.5 Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma.

Als Mindestanforderung muss das Gerät mit radialem Plasma ausgestattet sein; axiales Plasma 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) sind nach den Anweisungen des Herstellers zu optimieren.

6.6 Gefriertrocknungsanlage, mit der flüssige Futtermittel gefriergetrocknet werden können.

6.7 Ofen zum Vortrocknen, der eine Temperatur von 70 °C ± 5 °C halten kann.

7 Probenahme

Die Probenahme ist nicht Bestandteil des in dieser Europäischen Norm beschriebenen Verfahrens. Ein empfohlenes Probenahmeverfahren ist in EN ISO 6497 angegeben [1].

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

8 Vorbereitung der Untersuchungsprobe

8.1 Allgemeines

Die Untersuchungsprobe ist in Übereinstimmung mit EN ISO 6498 vorzubereiten:

- Das Zerkleinern muss unter Bedingungen erfolgen, bei denen die Substanz nicht nennenswert erwärmt wird und bei denen keine Verunreinigung durch die Mahlwerkzeuge auftritt;
- Der Arbeitsgang ist so oft wie notwendig zu wiederholen; 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 verschlossen und so aufbewahrt werden kann, dass jegliche Änderungen in der Zusammensetzung verhindert werden;
- Vor der Einwaage zur Analyse muss die gesamte Untersuchungsprobe aus Gründen der Homogenität gründlich gemischt werden. Da eine Probenmenge von höchstens 0,5 g für den Aufschluss verwendet wird, ist es äußerst wichtig, eine homogene Probe herzustellen, damit eine repräsentative Teilprobe entnommen werden kann.

8.2 Futtermittel, die zerkleinert werden können

Die Laborprobe (üblicherweise 500 g) ist mit einer Labormühle (6.1) oder einem Mörser zu zerkleinern, bis eine Teilchengröße von 0,5 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 (6.7) vorzutrocknen. Die Masse der Probe ist vor und nach dem Vortrocknen mit einer Analysenwaage (6.2) zu bestimmen. Die vorgetrocknete Probe ist nach 8.2 zu zerkleinern.

8.3.3 Gefrieretrocknen

Die Laborprobe muss gemäß der Gebrauchsanweisung der Gefrieretrocknungsanlage (6.6) gefriergetrocknet werden. Die Masse der Probe ist vor und nach dem Gefrieretrocknen mit einer Analysenwaage (6.2) zu bestimmen. Die gefriergetrocknete Probe ist nach 8.2 zu zerkleinern.

Mineralstoffe, außer Mineralstoffverbindungen, die Kristallwasser enthalten, z. B. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, müssen mit einer Labormühle (6.1.2) oder einem Mörser zerkleinert werden, bis eine Teilchengröße von 0,5 mm oder weniger erreicht worden ist. Mineralstoffverbindungen, die Kristallwasser enthalten, sollten nicht zerkleinert werden.

9 Durchführung

9.1 Druckaufschluss – Herstellung der Blindwertlösung und der Prüflösung

9.1.1 Allgemeines

Die Anfangsprobenmasse ist dem Fassungsvermögen des Aufschlussgefäßes anzupassen, wobei aus Sicherheitsgründen die Herstellervorschriften genau einzuhalten sind. Die notwendige Aufschluss Temperatur und Aufschlusszeit sind zu bestimmen (siehe EN ISO 13805 [2], siehe Anhang B).

9.1.2 Beispiel eines Mikrowellenaufschlusses

Bei Verwendung eines 100-ml-Behälters, werden etwa 0,5 g der vorbereiteten Untersuchungsprobe auf 1 mg genau eingewogen. 3 ml Salpetersäure (5.1) und 0,5 ml Wasserstoffperoxid (5.3) werden hinzugefügt und das Aufschlussgefäß und die Druckhalter korrekt verschlossen. Zur Vorreaktion werden die Proben außerhalb des Mikrowellengeräts 30 min lang stehengelassen. Zu Beginn des Aufschlusses wird eine niedrige Mikrowellenenergie angewendet und die Energie dann langsam bis zur Höchstleistung gesteigert, z. B. wird mit 100 W begonnen, innerhalb von 5 min auf 600 W gesteigert, 5 min gehalten, anschließend auf 1 000 W gesteigert, 10 min gehalten und während mindestens 20 min bis 25 min abkühlen gelassen. Mit einer Blindwertlösung ist in gleicher Weise zu verfahren.

Die Aufschlusslösung wird entsprechend mit Wasser verdünnt. Die nach der Verdünnung erhaltene Lösung wird als Prüflösung bezeichnet. Das weitere Vorgehen ist unter 9.2 beschrieben.

9.1.3 Beispiel eines Hochdruckaufschlusses

Bei Verwendung eines 100-ml-Behälters, werden etwa 0,5 g der vorbereiteten Untersuchungsprobe auf 1 mg genau eingewogen. 3 ml Salpetersäure (5.1) werden hinzugefügt, das Aufschlussgefäß und Druckgefäß korrekt verschlossen; innerhalb von 60 min wird die Temperatur von Raumtemperatur auf 150 °C, dann innerhalb von 40 min auf 300 °C gesteigert und 90 min lang auf 300 °C gehalten, anschließend wird abgekühlt. Mit einer Blindwertlösung ist in gleicher Weise zu verfahren.

Die Aufschlusslösung wird entsprechend mit Wasser verdünnt. Die nach der Verdünnung erhaltene Lösung wird als Prüflösung bezeichnet. Das weitere Vorgehen ist unter 9.2 beschrieben.

9.2 Extrahierbares Blei in Mineralstoffen und Futtermitteln, die Schichtsilikate enthalten (z. B. kaolinitischer Ton) – Extraktion mit verdünnter Salpetersäure

Etwa 2 g der vorbereiteten Untersuchungsprobe sind auf 1 mg in ein 250-ml-Becherglas einzuwägen. 16 ml verdünnte Salpetersäure werden hinzugefügt (1 Volumenanteil konzentrierter Salpetersäure, Massenanteil mindestens 65 % mit 1 Volumenanteil Wasser). Etwa 70 ml Wasser sind hinzuzufügen. Das Becherglas ist mit einem Uhrglas abzudecken, und der Becherinhalt ist für 30 min auf einer Heizplatte mit Temperaturregler zu kochen. Der Becherinhalt ist abkühlen zu lassen. Die Flüssigkeit ist in einen 100-ml-Messkolben zu überführen, wobei das Becherglas und das Uhrglas mehrmals mit Wasser zu spülen sind. Der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen. Nach dem Homogenisieren ist die Flüssigkeit durch einen trockenen 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. Mit einer Blindwertlösung ist in gleicher Weise zu verfahren.

9.3 Kalibrierung

9.3.1 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 nicht lineare 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).

9.3.2 Externe Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt mit mindestens zwei Kalibrierlösungen, von denen eine die Blindwert-Kalibrierlösung ist. Wenn der Arbeitsbereich nicht linear ist, sollte die Kalibrierung mit einer Blindwert-Kalibrierlösung und mindestens drei Kalibrierlösungen durchgeführt werden, die zueinander die gleichen Konzentrationsunterschiede haben.

9.3.3 Verfahren der Standardaddition

Die Standardadditionskurve sollte mindestens zwei Punkte umfassen, von denen einer dem Standardzusatz entspricht. Bei den Elementen, deren Konzentration in der Nähe der Bestimmungsgrenze liegt, sollte die Standardadditionskurve mindestens vier Punkte umfassen, von denen drei Standardzusätze sind. Wenn drei Standardadditionen verwendet werden, sollte die Konzentration des Standardzusatzes mit der höchsten Konzentration das 3-Fache bis 5-Fache der Konzentration der Probenlösung betragen.

9.4 Bestimmung

9.4.1 Allgemeines

Analysenlinien, Selektivität, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Präzision, linearer Arbeitsbereich und Störungen sind zu ermitteln, bevor das ICP-AES-System zur Bestimmung eingesetzt wird.

9.4.2 Bestimmung durch Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma

9.4.2.1 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 angegebenen angewendet werden (siehe auch Anhang A).

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

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

Element	Emissionswellenlänge (nm)	Störung
Mn	257,610	Fe, Mo, Cr Al, Fe
	293,306	
Mo	202,030	Al, Fe
	204,598	
Na	330,237	Ar
	588,995	
	589,592	
P	178,287	I Cu, Fe, Mo, Zn Cu, Al, Mg Cu
	213,618	
	214,914	
	177,428	
S	181,972	
	182,036	

Element	Emissionswellenlänge (nm)	Störung
As	188,979	
	189,042	
	193,696	
	197,197	
Pb	216,999	Al, Co, Ti
	220,353	
	261,418	

Element	Emissionswellenlänge (nm)	Störung
Zn	206,200	P
	213,856	
Cd	214,438	
	226,502	
	228,802	

9.4.2.2 Externes Kalibrierverfahren

Die Blindwertlösung (9.1), die aus den Standardlösungen (5.5) hergestellten Kalibrierlösungen und die Prüflösung (9.1) werden in aufsteigender Reihenfolge einzeln angesaugt und in das Plasma gesprüht und die Emission des zu bestimmenden Elements wird mit einer externen Kalibrierung (9.4.2.2) gemessen.

ANMERKUNG Wenn die Prüflösung Sedimente enthält, wird die Lösung in ein Reagenzglas, aus dem die Prüflösung ins Plasma gesprüht wird, dekantiert. Der erste dekantierte Teil der Lösung wird zum Spülen des Reagenzglases verwendet.

Es werden mindestens zwei Wiederholungen durchgeführt. Wenn die Werte innerhalb eines zulässigen Bereichs liegen, ist deren Mittelwert zu bilden. Nach jeder Messung wird Wasser oder Salpetersäure-Lösung (5.2) angesaugt.

9.4.2.3 Verfahren der Standardaddition

Die Blindwertlösung (9.1), die Prüflösung (9.1) und die aufgestockte Prüflösung (9.4.2.3) werden in aufsteigender Reihenfolge einzeln angesaugt und in das Plasma gesprüht und die Emission des zu bestimmenden Elements wird gemessen.

ANMERKUNG Wenn die Prüflösung (9.1) Sedimente enthält, wird die Lösung in ein Reagenzglas, aus dem die Prüflösung ins Plasma gesprüht wird, dekantiert. Der erste dekantierte Teil der Lösung wird zum Spülen des Reagenzglases verwendet.

Es werden mindestens zwei Wiederholungen durchgeführt. Wenn die Werte innerhalb eines zulässigen Bereichs liegen, ist deren Mittelwert zu bilden. Nach jeder Messung wird Wasser oder Salpetersäure-Lösung (5.2) angesaugt.

10 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

10.1 Allgemeines

Das Nettosignal ist definiert als Impulsanzahl je Sekunde bei der ausgewählten Wellenlänge, korrigiert um den Beitrag von Untergrundsignalen.

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;
- a der Schnittpunkt mit der x-Achse;
- b der Anstieg.

Die Elementkonzentration c_f in der Prüflösung (9.1), in mg/l, ist unter Verwendung des Anstiegs und des Schnittpunktes a , ermittelt in Gleichung (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, in der Prüflösung (9.1) 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 Lösung verwendete Volumen der Prüflösung (9.1) ohne Standardzusatz, in l;
- S_0 das Nettosignal der Lösung ohne Standardzusatz;
- 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 (9.1) 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,

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

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

ist

a der Schnittpunkt mit der x-Achse;

b der Anstieg.

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:

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

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

Dabei ist

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

Die Elementkonzentration c_f , in mg/l, der Prüflösung (9.1) kann anschließend mit folgender Gleichung ermittelt werden:

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

Dabei ist

V_f das zur Herstellung der Lösung verwendete Volumen der Prüflösung (9.1) ohne Standardzusatz, in l.

10.5 Berechnung des Elementgehalts in der Probe

Der Elementgehalt bei den Mengenelementen Ca, Na, P, Mg, K und S in der Probe oder der Massenanteil des Elements w_{elem} , angegeben in Prozent, wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$w_{\text{elem}} = \frac{(c_f - c_{bi})}{m} \times V_t \times 0,0001 \quad (10)$$

Der Elementgehalt bei den anderen Elementen Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo, Cd, As, Pb in der Probe oder der Massenanteil des Elements w_{elem} , angegeben in mg/kg, wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$w_{\text{elem}} = \frac{(c_f - c_{bi})}{m} \times V_t \quad (11)$$

Dabei ist

- c_f die Konzentration der Prüflösung (9.1), bestimmt nach Gleichung (2), (3) oder (9), in mg/l;
- c_{bl} die Konzentration der Blindwertlösung, in mg/l;
- m die Masse der für den Aufschluss entnommenen Probe, korrigiert um den Wassergehalt, in kg;
- V_t das Gesamtvolumen der Prüflösung (9.1), in l.

Wenn die Prüflösung (9.1) weiter verdünnt wurde, ist der Verdünnungsfaktor zu berücksichtigen.

Wenn die Probe vorgetrocknet oder gefriergetrocknet wurde (8.3), ist das Ergebnis auf die Frischmasse der Probe neu zu berechnen, wobei der Feuchtigkeitsverlust beim Vortrocknen oder Gefriertrocknen zu berücksichtigen ist.

11 Präzision

11.1 Ringversuch

2007 wurde ein Ringversuch durchgeführt. Einzelheiten von Ringversuchen zur Präzision des Verfahrens sind in Anhang A zusammengefasst. Die aus diesen Ringversuchen abgeleiteten Werte dürfen nicht auf andere als die angegebenen Konzentrationsbereiche und Matrices verwendet werden.

11.2 Wiederholpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei voneinander unabhängigen Untersuchungsergebnissen, die unter Anwendung desselben Verfahrens an identischem Untersuchungsmaterial im selben Laboratorium durch denselben Bearbeiter mit derselben Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen gewonnen wurde, wird in nicht mehr als 5 % der Fälle die in Tabelle 2 (Ca, K, Mg, Na, P, S) und Tabelle 3 (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo, Cd, As, Pb) angegebenen Werte für die Wiederholgrenze r überschreiten.

11.3 Vergleichpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei Untersuchungsergebnissen, die unter Anwendung desselben Verfahrens an identischem Untersuchungsmaterial in unterschiedlichen Laboratorien durch verschiedene Bearbeiter mit verschiedenen Geräteausrüstungen gewonnen wurde, wird in nicht mehr als 5 % der Fälle die in Tabelle 2 (Ca, Na, Mg, P, K, S) und Tabelle 3 (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo, Cd, As, Pb) angegebenen Werte für die Vergleichgrenze R überschreiten.

Tabelle 2 — Präzisionsdaten – Ca, K, Mg, Na, P, S

Ca			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (%)	r (%)	R (%)
Schweinefutter	1,21	0,17	0,31
Schaffutter	1,12	0,10	0,17
Mineralstoffe 1	24,1	0,8	2,9
Mineralstoffe 2	18,1	0,8	2,2
Mineralstoffmischung	14,1	0,6	1,8
Mineralstoffvormischung	4,59	0,53	1,60
CuSO ₄	< LOQ	--	--

Phosphat	21,7	0,7	1,9
MgO	1,36	0,11	0,31
CaCO ₃	35,4	1,3	3,5
Bentonit	0,75	0,03	0,10
K			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (%)	r (%)	R (%)
Schweinefutter	0,73	0,06	0,17
Schaffutter	1,26	0,08	0,21
Mineralstoffe 1	0,06	0,01	0,05
Mineralstoffe 2	0,37	0,02	0,17
Mineralstoffmischung	0,05	0,01	0,04
Mineralstoffvormischung	0,20	0,02	0,06
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	0,09	0,01	0,05
MgO	0,15	0,02	0,11
CaCO ₃	0,33	0,04	0,29
Bentonit	0,07	0,01	0,05
Mg			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (%)	r (%)	R (%)
Schweinefutter	0,18	0,01	0,02
Schaffutter	0,35	0,02	0,05
Mineralstoffe 1	3,75	0,13	0,85
Mineralstoffe 2	2,85	0,14	0,40
Mineralstoffmischung	12,2	0,6	2,1
Mineralstoffvormischung	0,13	0,01	0,05
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	0,70	0,03	0,11
MgO	48,9	2,2	6,2
CaCO ₃	0,30	0,02	0,09
Bentonit	0,70	0,06	0,91
Na			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (%)	r (%)	R (%)
Schweinefutter	0,24	0,02	0,05
Schaffutter	0,30	0,02	0,05
Mineralstoffe 1	6,90	0,29	1,25
Mineralstoffe 2	8,88	0,26	1,68

Mineralstoffmischung	11,9	0,7	1,6
Mineralstoffvormischung	0,96	0,05	0,15
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	0,12	0,01	0,03
MgO	< LOQ	--	--
CaCO ₃	< LOQ	--	--
Bentonit	1,20	0,06	0,19
P			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (%)	r (%)	R (%)
Schweinefutter	0,51	0,04	0,71
Schaffutter	0,69	0,04	0,10
Mineralstoffe 1	3,37	0,27	0,63
Mineralstoffe 2	2,16	0,14	0,30
Mineralstoffmischung	3,83	0,13	0,76
Mineralstoffvormischung	0,15	0,02	0,07
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	21,9	1,2	2,3
MgO	0,047	0,004	0,014
CaCO ₃	0,023	0,003	0,007
Bentonit	0,020	0,003	0,012
S			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (%)	r (%)	R (%)
Schweinefutter	0,19	0,02	0,04
Schaffutter	0,29	0,02	0,06
Mineralstoffe 1	0,78	0,06	0,37
Mineralstoffe 2	0,17	0,01	0,15
Mineralstoffmischung	0,35	0,04	0,10
Mineralstoffvormischung	2,64	0,26	0,67
CuSO ₄	12,1	0,4	2,6
Phosphat	0,98	0,08	0,44
MgO	< LOQ	--	--
CaCO ₃	0,39	0,02	0,32
Bentonit	0,22	0,02	0,06

Tabelle 3 — Präzisionsdaten – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Cd, As, Pb

Co			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Schweinefutter	< LOQ	--	--
Schaffutter	1,85	0,17	1,05
Mineralstoffe 1	24,0	1,3	15,0
Mineralstoffe 2	13,6	1,0	6,2
Mineralstoffmischung	47,4	9,2	36,4
Mineralstoffvormischung	21 540	1 988	3 252
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	< LOQ	--	--
MgO	2,65	0,78	2,29
CaCO ₃	5,75	0,77	3,44
Bentonit	1,46	0,36	1,66
Cu			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Schweinefutter	22,6	10,1	11,6
Schaffutter	11,6	1,9	5,4
Mineralstoffe 1	947	59	209
Mineralstoffe 2	574	30	156
Mineralstoffmischung	850	77	335
Mineralstoffvormischung	2 024	123	397
CuSO ₄	264 900	1 390	60 750
Phosphat	11,6	1,5	6,1
MgO	28,4	6,6	14,1
CaCO ₃	6,26	1,35	7,80
Bentonit	6,17	2,10	7,80
Fe			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Schweinefutter	386	67	115
Schaffutter	277	47	96
Mineralstoffe 1	2 512	202	669
Mineralstoffe 2	3 205	287	860
Mineralstoffmischung	3 240	431	895
Mineralstoffvormischung	15 940	1 938	3 942

CuSO ₄	24,2	6,1	12,7
Phosphat	2 074	63	380
MgO	21 280	1 018	4 067
CaCO ₃	6 939	423	1 565
Bentonit	11 390	1 093	13 790
Mn			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Schweinefutter	89,6	13,1	36,9
Schaffutter	95,8	8,4	21,5
Mineralstoffe 1	2 444	163	663
Mineralstoffe 2	2 542	150	662
Mineralstoffmischung	2 143	177	491
Mineralstoffvormischung	15 590	1 940	6 526
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	118	2	39
MgO	718	38	206
CaCO ₃	1 509	56	402
Bentonit	88,0	8,7	12,0
Mo			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Schweinefutter	< LOQ	--	--
Schaffutter	< LOQ	--	--
Mineralstoffe 1	< LOQ	--	--
Mineralstoffe 2	< LOQ	--	--
Mineralstoffmischung	< LOQ	--	--
Mineralstoffvormischung	17 920	2 351	6 483
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	< LOQ	--	--
MgO	< LOQ	--	--
CaCO ₃	< LOQ	--	--
Bentonit	< LOQ	--	--
Zn			
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Schweinefutter	127	12	47
Schaffutter	155	14	46

Mineralstoffe 1	6 844	525	1 595
Mineralstoffe 2	5 440	348	1 144
Mineralstoffmischung	3 789	247	940
Mineralstoffvormischung	10 310	611	1 559
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	220	12	86
MgO	< LOQ	--	--
CaCO ₃	11,5	2,7	10,8
Bentonit	83,5	19,5	33,0
	Cd		
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Schweinefutter	< LOQ	--	--
Schaffutter	< LOQ	--	--
Mineralstoffe 1	37,9	1,7	19,9
Mineralstoffe 2	< LOQ	--	--
Mineralstoffmischung	< LOQ	--	--
Mineralstoffvormischung	< LOQ	--	--
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	4,90	0,40	1,96
MgO	< LOQ	--	--
CaCO ₃	< LOQ	--	--
Bentonit	< LOQ	--	--
	As		
Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Schweinefutter	< LOQ	--	--
Schaffutter	< LOQ	--	--
Mineralstoffe 1	< LOQ	--	--
Mineralstoffe 2	< LOQ	--	--
Mineralstoffmischung	< LOQ	--	--
Mineralstoffvormischung	< LOQ	--	--
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	< LOQ	--	--
MgO	< LOQ	--	--
CaCO ₃	9,42	0,99	4,82
Bentonit	< LOQ	--	--
	Pb		

Proben	Mittelwert, $\bar{x}$ (mg/kg)	r (mg/kg)	R (mg/kg)
Schweinefutter	< LOQ	--	--
Schaffutter	< LOQ	--	--
Mineralstoffe 1	< LOQ	--	--
Mineralstoffe 2	< LOQ	--	--
Mineralstoffmischung	< LOQ	--	--
Mineralstoffvormischung	< LOQ	--	--
CuSO ₄	< LOQ	--	--
Phosphat	3,97	0,84	3,32
MgO	< LOQ	--	--
CaCO ₃	< LOQ	--	--
Bentonit	35,6	3,8	15,3

12 Untersuchungsbericht

Der Untersuchungsbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) das angewendete Prüfverfahren mit Verweisung auf diese Europäische Norm;
- b) alle für eine vollständige Identifizierung der Probe notwendigen Angaben;
- c) sämtliche Besonderheiten, die im Verlauf der Untersuchung beobachtet wurden;
- d) alle Einzelheiten zu Arbeitsschritten, die nicht in diesem Dokument festgelegt oder als freigestellt zu betrachten sind, sowie Einzelheiten aller Umstände, die die Ergebnisse möglicherweise beeinflusst haben;
- e) die bei der Bestimmung erhaltenen Ergebnisse, angegeben als Futtermittel-Massenanteil w_{elem} , in Prozent für Mengenelemente oder in mg/kg für Spurenelemente und Schwermetalle

Anhang A **(informativ)**

Ergebnisse des Ringversuches

2007 wurde eine Vergleichsstudie von der Technischen Universität München am Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung, Abteilung Bioanalytik Weihenstephan durchgeführt, an der 20 Laboratorien teilnahmen, die 11 verschiedene Futtermittel untersuchten, einschließlich 2 Alleinfuttermittel (Schweinefutter, Schaffutter), 3 Ergänzungsfuttermittel (3 Mineralstoffmischungen), 1 Mineralstoffvormischung, 3 Einzelfuttermittel (MgO, Phosphat, CaCO_3) und 2 Futtermittel-Zusatzstoffe (CuSO_4 , Bentonit). Die Proben wurden zentral homogenisiert und an die Teilnehmer verteilt. Aus den Versuchen ergaben sich die in Tabelle A.1 und Tabelle A.15 angeführten Daten. Die Wiederholpräzision und die Vergleichspräzision wurden nach ISO 57251 [3] berechnet.

Detaillierte Angaben sind nur im Abschlussbericht zur Vergleichsstudie aufgeführt [4].

Tabelle A.1 — Statistische Ergebnisse eines Ringversuches – Calcium (Ca)

Proben-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Element Calcium (Ca)	Schweine- futter	Schaf- futter	Mineral- stoffe 1	Mineral- stoffe 2	Mineralstoff- mischung	Mineralstoff- vormischung	CuSO4	Phosphat	MgO	CaCO3	Bento- nit
Anzahl der Laboratorien	20	20	20	20	20	19	19	20	20	19	20
Anzahl der als Ausreißer geltenden Laboratorien	2	0	2	1	2	0		2	2	1	2
Anzahl der Laboratorien mit fehlerhaften Ergebnissen	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0
Anzahl der Laboratorien mit gültigen Ergebnissen	18	20	18	19	18	19		18	18	18	18
Mittelwert, %	1,21	1,12	24,1	18,1	14,1	4,59	<LOQ	21,7	1,36	35,4	0,75
s _r , %	0,058	0,036	0,288	0,297	0,208	0,190		0,254	0,039	0,464	0,011
r, %	0,17	0,10	0,80	0,84	0,58	0,53		0,70	0,11	1,3	0,03
RSD(r), %	4,8	3,2	1,2	1,6	1,5	4,2		1,2	2,8	1,3	1,5
s _R , %	0,11	0,063	1,060	0,801	0,662	0,578		0,688	0,113	1,26	0,038
R, %	0,31	0,17	2,9	2,2	1,8	1,6		1,9	0,31	3,5	0,10
RSD(R), %	9,2	5,6	4,4	4,4	4,7	12,9		3,2	8,3	3,6	5,0
HorRat-Wert	2,4	1,4	1,8	1,7	1,8	4,0	---	1,3	2,2	1,5	1,2

Tabelle A.2 — Statistische Ergebnisse eines Ringversuches – Kalium (K)

Proben-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Element Kalium (K)	Schweine- futter	Schaf- futter	Mineral- stoffe 1	Mineral- stoffe 2	Mineralstoff- mischung	Mineralstoff- vormischung	CuSO 4	Phosphat	MgO	CaCO3	Bentonit
Anzahl der Laboratorien	20	20	20	20	20	19	16	20	20	20	20
Anzahl der als Ausreißer geltenden Laboratorien	1	0	0	1	3	0		2	0	1	1
Anzahl der Laboratorien mit fehlerhaften Ergebnissen	0	0	2	0	0	0		0	1	0	0
Anzahl der Laboratorien mit gültigen Ergebnissen	19	20	18	19	17	19		18	19	19	19
Mittelwert, %	0,73	1,26	0,055	0,37	0,053	0,20	<LOQ	0,087	0,15	0,33	0,074
s _r , %	0,021	0,029	0,004	0,009	0,004 2	0,006		0,002 8	0,007	0,015	0,003
r, %	0,06	0,08	0,01	0,02	0,012	0,02		0,008	0,02	0,04	0,01
RSD(r), %	2,8	2,3	6,4	2,4	7,9	2,8		3,3	4,3	4,6	3,4
s _R , %	0,059	0,074	0,018	0,061	0,015 5	0,023		0,018 2	0,038	0,103	0,019
R, %	0,17	0,21	0,05	0,17	0,043	0,06		0,05	0,11	0,29	0,053
RSD(R), %	8,1	5,9	32,5	16,3	29,0	11,8		21,0	25,2	31,4	25,8
HorRat-Wert	1,9	1,5	5,3	3,5	4,7	2,3	---	3,6	4,8	6,6	4,4

Tabelle A.3 — Statistische Ergebnisse eines Ringversuches – Magnesium (Mg)

Proben-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Element Magnesium (Mg)	Schweine- futter	Schaf- futter	Mineral- stoffe 1	Mineral- stoffe 2	Mineralstoff -mischung	Mineralstoff- vormischung	CuSO4	Phosphat	MgO	CaCO3	Bentonit
Anzahl der Laboratorien	20	20	20	20	20	19	17	20	19	20	20
Anzahl der als Ausreißer geltenden Laboratorien	2	2	4	0	1	0		2	2	0	2
Anzahl der Laboratorien mit fehlerhaften Ergebnissen	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0
Anzahl der Laboratorien mit gültigen Ergebnissen	18	18	16	20	19	19		18	17	20	18
Mittelwert, %	0,18	0,35	3,75	2,85	12,2	0,13	<LOQ	0,70	48,9	0,30	0,70
s _r , %	0,003	0,007	0,046	0,067	0,23	0,002 9		0,010	0,79	0,009	0,022
r, %	0,01	0,02	0,13	0,19	0,6	0,008		0,03	2,2	0,02	0,06
RSD(r), %	2,0	2,1	1,2	2,4	1,9	2,3		1,4	1,6	2,9	3,1
s _R , %	0,007	0,019	0,308	0,143	0,76	0,017		0,039	2,23	0,034	0,33
R, %	0,02	0,05	0,85	0,40	2,1	0,05		0,11	6,2	0,09	0,91
RSD(R), %	3,9	5,5	8,2	5,0	6,2	13,6		5,4	4,6	11,2	46,7
HorRat-Wert	0,7	1,2	2,5	1,5	2,3	2,5	---	1,3	2,0	2,3	11,1