

DIN EN 17053

ICS 65.120

Einsprüche bis 2016-12-14

Entwurf

**Futtermittel –
Probenahme- und Untersuchungsverfahren –
Bestimmung von Spurenelementen, Schwermetallen und anderen
Elementen in Futtermitteln mittels ICP-MS (Multimethode);
Deutsche und Englische Fassung prEN 17053:2016**

Animal feeding stuffs –
Methods of sampling and analysis –
Determination of trace elements, heavy metals and other elements in feed by ICP-MS
(multi-method);
German and English version prEN 17053:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-10-14 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 69 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17053:2016) 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.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 17053 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

CEN/TC 327

Datum: 2016-10

prEN 17053:2016

CEN/TC 327

Sekretariat: NEN

**Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren —
Bestimmung von Spurenelementen, Schwermetallen und anderen
Elementen in Futtermitteln mittels ICP-MS (Multimethode)**

*Animal feeding stuffs — Methods of sampling and analysis — Determination of trace elements, heavy metals
and other elements in feed by ICP-MS (multi-method)*

ICS:

Deskriptoren

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Reagenzien	4
5 Geräte	5
6 Probenahme	6
7 Vorbereitung und Erhaltung der Untersuchungsproben	6
7.1 Allgemeines	6
7.2 Feste Futtermittel	7
7.3 Flüssige Futtermittel	7
7.4 Mineralfuttermittel	7
8 Durchführung	7
8.1 Druckaufschluss	7
8.2 Extrahierbares Blei in Mineralstoffen und Futtermitteln, die Schichtsilikate enthalten (z. B. kaolinitischer Ton) – Extraktion mit verdünnter Salpetersäure	8
8.3 Kalibrierung	8
8.4 Vorbereitung der Messlösungen	9
8.5 Bestimmung	9
8.6 Qualitätssicherung	12
9 Berechnung	12
10 Präzision	13
10.1 Allgemeines	13
10.2 Wiederholpräzision	13
10.3 Vergleichpräzision	13
11 Untersuchungsbericht	17
Anhang A (informativ) Statistische Ergebnisse der Ringversuche (aufgeführt nach Element)	18
Anhang B (informativ) Interferenzen	32
B.1 Interferenzen im ICP-MS	32
B.2 Technische Lösungen zur Beseitigung von Interferenzen	33
Literaturhinweise	34

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17053:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 327 „Futtermittel – Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation dem CEN erteilt haben.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von Spurennährstoffen, Schwermetallen und anderen Elementen in Tierfuttermitteln durch ICP-MS fest. Das Verfahren wird zur Bestimmung von As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Pb, Se, Tl, U und Zn in der Extraktionslösung nach Druckaufschluss verwendet. Zur Bestimmung von extrahierbarem Blei in Mineralstoffen und Futtermitteln, die Schichtsilikate enthalten (z. B. kaolinitischer Ton), sollte Nassaufschluss mit Salpetersäure verwendet werden. Das beschriebene Verfahren ist zur Verwendung mit Quadrupol-Instrumenten geeignet, die entweder mit oder ohne zusätzliche Technologien zur Reduzierung der Interferenzen von Molekulationen (z. B. Kollisions- oder Reaktionstechnologien) sowie hochauflösende Sektorfeldsysteme ausgestattet sind.

Das Verfahren wurde vollständig im Rahmen eines Ringversuches mit acht Futtermittelproben für die Elemente As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Pb, Se, Tl, U und Zn statistisch geprüft und bewertet. Eine ICP-MS mit hochauflösendem Sektorfeldsystem wurde im Rahmen des Ringversuches nicht geprüft.

Die Nachweisgrenze des Verfahrens hängt bei jedem Element sowohl von der Probenmatrix als auch vom verwendeten Gerät ab. Für die Elemente Co, Mn, Mo, Pb, Tl und U sollte eine Bestimmungsgrenze von 0,10 mg/kg, für die Elemente Fe und Zn 5,0 mg/kg, für Cd 0,03 mg/kg, für Hg 0,04 mg/kg und für As 0,05 mg/kg üblicherweise quantifizierbar sein.

Nähere Angaben zu den erfolgreich geprüften Arbeitsbereichen für jedes Element werden in dieser Norm beschrieben.

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 3696:1995, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderung und Prüfverfahren* (ISO 3696:1987)

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

3 Kurzbeschreibung

Zur Bestimmung von As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Pb, Se, Tl, U und Zn wird eine Einwaage der Probe mit konzentrierter Salpetersäure einem Druckaufschluss ausgesetzt.

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 wird mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelter Massenspektrometrie (ICP-MS) unter Anwendung des Verfahrens der externen Kalibrierung oder der Standardaddition bestimmt. Zur Reduzierung der auftretenden Masseninterferenzen dürfen mathematische Korrekturgleichungen, physikalische oder chemische Verfahren oder ICP-MS mit hochauflösenden Sektorfeldsystemen eingesetzt werden.

4 Reagenzien

WARNUNG — Die Anwendung dieser Europäischen Norm kann mit der Anwendung gefährlicher Stoffe, Verfahrensschritte und Ausrüstungsgegenstände verbunden sein. 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.

Es sind nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit und Wasser entsprechend Qualität 2 nach EN ISO 3696 zu verwenden.

4.1 Salpetersäure, konzentriert, mindestens 65 %ig (Massenanteil), $c(\text{HNO}_3) = 14,4 \text{ mol/l}$, mit einer Dichte von etwa $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$.

4.2 Salpetersäure-Lösung mit einer Konzentration von 5 % (m/v), 54 ml Salpetersäure (4.1) werden in einen 1 000-ml-Messkolben (5.4) pipettiert und der Kolben wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

4.3 Salpetersäure-Lösung (Spüllösung), 20 ml konzentrierte Salpetersäure (4.1) werden in einen Messkolben mit 1 000 ml Volumen (5.4) pipettiert. Der Kolben wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

4.4 Salzsäure, konzentriert, 30 % (Massenanteil), $c(\text{HCl}) = 9,5 \text{ mol/l}$, mit einer Dichte von ungefähr $\rho(\text{HCl}) = 1,15 \text{ g/ml}$.

4.5 Wasserstoffperoxid, nicht weniger als 30 % (Massenanteil), $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 9,7 \text{ mol/l}$, mit einer Dichte von ungefähr $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,12 \text{ g/ml}$.

4.6 Einzelement- und Multielement-Stammlösungen für ICP-MS, $\beta = 1\,000 \text{ mg/l}$, der Einsatz von zertifizierten Multielement-Stammlösungen wird angeraten. Stammlösungen mit anderen Konzentrationen als 1 000 mg/l dürfen ebenso verwendet werden. Stammlösungen werden für mehrere Monate als stabil betrachtet.

4.7 Kalibrierlösungen, die Konzentrationen der Kalibrierlösungen hängen vom Element und dem erwarteten Konzentrationsniveau der Proben ab. Bei der Vorbereitung von Kalibrierlösungen sollte darauf geachtet werden, geeignete Volumina zu pipettieren. Zwischenschritte für die Verdünnung werden empfohlen. Wenn Kalibrierlösungen aus Einzelement-Stammlösungen vorbereitet werden, sollte geprüft werden, ob diese chemisch kompatibel sind und einen ausreichenden Reinheitsgrad (Spezifikation) aufweisen. Kalibrierlösungen müssen täglich vorbereitet werden.

4.8 Interne Standard-Stammlösung, $\beta = 1\,000 \text{ mg/l}$, für interne Standards wird Rhodium empfohlen.

ANMERKUNG Alternativ sind für Elemente mit niedriger Masse Germanium, Indium oder Scandium als interne Standards zu verwenden. Rhenium, Thulium und Lutetium sind für die Quantifizierung von Elementen mit hoher Masse vorteilhaft.

4.9 Interne Standard-Arbeitslösung, $\beta = 1 \text{ mg/l}$, 1 ml der internen Standard-Stammlösung (4.8) wird mit 1 000 ml Wasser verdünnt.

4.10 Goldchlorid-Stammlösung, AuCl_3 (in 10 % HCl), $\beta = 10 \text{ g Au/l}$.

4.11 Gold-Stabilitätslösung, $\beta = 200 \text{ mg Au/l}$, 200 ml Wasser werden in einen Messkolben mit 500 ml Volumen (5.4) eingefüllt, 250 ml konzentrierte Salzsäure (4.4) und 10,0 ml Goldchlorid-Stammlösung (4.10) pipettiert und der Kolben mit Wasser bis zur Markierung aufgefüllt.

5 Geräte

Übliche Laborgeräte und insbesondere folgende.

5.1 Labormühle.

5.1.1 Labormühle, mit der bis zu einer Teilchengröße von 0,5 mm zerkleinert werden kann, z. B. eine Messermühle oder ein gleichwertiges Gerät.

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

Es ist zu überprüfen, ob die verwendete Mühle nicht die Konzentration der Elemente in der Probe (z. B. durch Adsorption, Verunreinigung), die analysiert werden muss, beeinflusst.

5.2 Analysenwaage, geeignet für Wägungen auf 1 mg.

5.3 Druckaufschlussgerät, welches in der Lage ist, Temperaturen oberhalb von 210 °C zu erreichen. Das Gerät muss hinsichtlich der Sicherheitsdruckaufschlussgefäße geprüft werden, ob diese aus säureresistenten Materialien hergestellt sind und deren Probenfläschchen aus säureresistentem Material mit einem geringen Grad an Verunreinigung mit den zu bestimmenden Elementen bestehen. Den Polytetrafluorethylen-(PTFE-)Fläschchen sind graduierte Quarz-, Fluorethylenpropylen-(FEP-) oder Perfluoroalkoxy-(PFA-)Fläschchen vorzuziehen. Es wird empfohlen, bei Zersetzungstemperaturen über 230 °C Quarz zu verwenden.

ANMERKUNG Der Einsatz eines mikrowellenbeheizten Druckaufschlussgeräts ist eine Option.

5.4 Messkolben mit einzelner Markierung.

5.5 Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).

5.6 Gefriertrocknungsanlage, mit der flüssige Futtermittel gefriergetrocknet werden können.

5.7 Ofen zur Vortrocknung, kann eine Temperatur von 70 (±5) °C halten.

5.8 Becherglas, Fassungsvermögen 250 ml.

5.9 Elektrische Heizplatte, mit Temperaturregelung.

6 Probenahme

Die Probenahme ist nicht Bestandteil des in dieser Europäischen Norm festgelegten Verfahrens. Ein empfohlenes Probenahmeverfahren ist in EN ISO 6497 beschrieben. Es ist wichtig, dass das Laboratorium eine Probe erhält, die repräsentativ ist und während des Transports oder der Lagerung nicht beschädigt oder verändert wurde.

7 Vorbereitung und Erhaltung der Untersuchungsproben

7.1 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;

- Bevor die Einwaage für Analyse durchgeführt wird, 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.

7.2 Feste Futtermittel

Die Laborprobe (üblicherweise 500 g) ist mit einer Mühle (5.1) oder einem Mörser zu zerkleinern, bis eine Teilchengröße von 0,5 mm oder weniger erreicht ist.

7.3 Flüssige Futtermittel

7.3.1 Allgemeines

Flüssige Futtermittel müssen nach dem in 7.3.2 beschriebenen Verfahren vorgetrocknet oder nach dem in 7.3.3 beschriebenen Verfahren gefriergetrocknet werden.

7.3.2 Vortrocknen

Die Laborprobe ist zur Verringerung des Feuchtegehaltes für mindestens 16 h bei einer Temperatur von $70\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ in einem Ofen (5.7) vorzutrocknen. Die Masse der Probe ist vor und nach dem Vortrocknen mit einer Analysenwaage (5.2) zu bestimmen. Die vorgetrocknete Probe ist nach 7.2 zu zerkleinern.

7.3.3 Gefriertrocknen

Die Laborprobe muss gemäß der Gebrauchsanweisung der Gefriertrocknungsanlage (5.6) gefriergetrocknet werden. Die Masse der Probe ist vor und nach dem Gefriertrocknen mit einer Analysenwaage (5.2) zu bestimmen. Die gefriergetrocknete Probe ist nach 7.2 zu zerkleinern.

7.4 Mineralfuttermittel

Mineralstoffe, außer Mineralstoffverbindungen, die Kristallwasser enthalten, z. B. $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, müssen mit einer Labormühle (5.1.2) oder einem Mörser zerkleinert werden, bis eine Teilchengröße von 0,1 mm oder weniger erreicht worden ist. Mineralstoffverbindungen, die Kristallwasser enthalten, sollten nicht zerkleinert werden.

8 Durchführung

8.1 Druckaufschluss

8.1.1 Allgemeines

Die Anfangsprobenmasse ist dem Fassungsvermögen des Aufschlussgefäßes anzupassen, wobei aus Sicherheitsgründen die Herstellervorschriften genau einzuhalten sind.

8.1.2 Beispiel eines Hochdruckaufschlusses

Bei Verwendung eines 100-ml-Fläschchens werden etwa 0,5 g der vorbereiteten Untersuchungsprobe auf 1 mg genau eingewogen. 3 ml Salpetersäure (4.1) werden hinzugefügt und das Aufschlussgefäß und die Druckfläschchen korrekt verschlossen. Zur Vorreaktion wird die Probe ungefähr 30 min stehengelassen und dann im Druckaufschlussgerät (5.3) innerhalb von 60 min von Raumtemperatur auf 150 °C und dann in 40 min auf mindestens 210 °C erhitzt. Diese Temperatur wird 90 min lang vor dem Abkühlen beibehalten. Die Aufschlusslösung wird entsprechend mit Wasser verdünnt. Mit einer Blindwertlösung ist in gleicher Weise zu verfahren.

8.1.3 Beispiel eines Mikrowellenaufschlusses

Bei Verwendung eines 100-ml-Fläschchens werden etwa 0,5 g der vorbereiteten Untersuchungsprobe auf 1 mg genau eingewogen. 3 ml Salpetersäure (4.1) und 0,5 ml Wasserstoffperoxid (4.5) werden hinzugefügt und das Aufschlussgefäß und die Druckhalter korrekt verschlossen. Zur Vorreaktion werden die Proben außerhalb des Mikrowellenofens (5.3) 30 min lang stehengelassen. Zu Beginn des Aufschlusses wird eine niedrige Mikrowellenenergie angewendet und die Energie dann langsam bis zur Höchstleistung gesteigert, um mindestens 210° C zu erreichen. Diese Temperatur wird mindestens 20 min beibehalten und dann mindestens 20 min bis 25 min lang abgekühlt. Die Aufschlusslösung wird entsprechend mit Wasser verdünnt. Mit einer Blindwertlösung ist in gleicher Weise zu verfahren.

8.2 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 (5.8) einzuwägen. 16 ml verdünnte Salpetersäure (4.2) sind hinzuzufügen. Etwa 70 ml Wasser sind hinzuzufügen. Das Becherglas ist mit einem Uhrglas abzudecken und der Becherinhalt ist für 30 min auf einer Heizplatte (5.9) zu kochen. Der Becherinhalt ist abkühlen zu lassen. Die Flüssigkeit ist in einen 100-ml-Messkolben (5.4) überzuführen, 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.

8.3 Kalibrierung

8.3.1 Allgemeines

Die Konzentration der Elemente in der Extraktionslösung wird gegenüber den Element-Kalibrierlösungen (4.7) durch eine externe Kalibrierung oder ein Standard-Additionsverfahren quantifiziert.

Üblicherweise besteht ein stabiles lineares Verhältnis um mehrere Zehnerpotenzen zwischen dem vom Detektor gemessenen Signal und der Konzentration der Elemente in der Analytenlösung.

8.3.2 Externe Kalibrierung

Zur Kalibrierung werden mindestens fünf Kalibrierlösungen empfohlen, wovon eine eine Blindkalibrierlösung ist. Aufgrund unterschiedlicher Elementkonzentrationen im Futtermittel, ist der Kalibrierbereich in Anbetracht der entstehenden Zählrate anzupassen. Wenn die Linearität der Kalibrierung erwiesen ist, ist eine weitere Zwei-Punkt-Kalibrierung gestattet, wobei es sich bei einer um eine Blindlösung handelt.

Wenn ein externes Kalibrierverfahren angewendet wird, muss eine geeignete Matrixangleichung, zumindest in Bezug auf die Säurezusammensetzung und Konzentration der Kalibrierlösungen auf die Probenlösungen, durchgeführt werden.

8.3.3 Verfahren der Standardaddition

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

8.4 Vorbereitung der Messlösungen

8.4.1 Allgemeines

Die Elementkonzentrationen im Futtermittel können in einem weiten Bereich variieren. Daher können geeignete Schritte der Verdünnung der Probenlösung aus dem Druckaufschluss (8.1) oder dem Extraktionsverfahren (8.2) notwendig sein. Die Probenlösungen sollten auf ein Niveau verdünnt werden, welches sicherstellt, dass die Salzkonzentration in der Messlösung unter 0,2 % liegt.

Ein interner Standard (4.9) wird zu allen Messlösungen hinzugegeben, sodass die entstehende Konzentration des internen Standards in allen Lösungen übereinstimmt (z. B. $\beta = 10 \mu\text{g/l}$). Alternativ kann es lohnenswert sein, einen internen Standard während der Messung hinzuzugeben.

ANMERKUNG 1 Messungen mit HR-ICP-MS-Systemen verwenden geringere Konzentrationen des internen Standards (z. B. $\beta = 1 \mu\text{g/l}$).

ANMERKUNG 2 Zur Reduzierung von Matrixeffekten kann es sinnvoll sein, Schritte mit stärkerer Verdünnung zu probieren, wenn eine ausreichende Empfindlichkeit des Systems und eine saubere Laborumgebung sichergestellt sind (niedrige Blindwerte). Beim Einsatz von HR-ICP-MS-Systemen sind stärkere Verdünnungen notwendig, um niedrigere Salzkonzentrationen zu erreichen (z. B. $\leq 0,05 \%$).

8.4.2 Quecksilber

Wenn eine Bestimmung von Quecksilber notwendig ist, dann ist eine zusätzliche Aktivität notwendig, um sowohl die Adsorption von Quecksilber an den Oberflächen als auch Memory-Effekte zu verhindern. Ein effektives Verfahren ist die Erhöhung der Konzentration von Salzsäure HCl auf 0,5 % oder 1 % in allen Messlösungen durch Versetzung mit einem geeigneten Volumen an Salzsäure HCl (4.4).

Eine weitere mögliche Aktivität zur Verhinderung von Adsorption ist die Zugabe von Gold (4.11) zu allen Messlösungen. Jede Lösung sollte mindestens eine Goldkonzentration von $c = 0,2 \text{ mg Au/l}$ enthalten.

8.5 Bestimmung

8.5.1 ICP-MS-Optimierung

Das ICP-MS-System wird in Übereinstimmung mit den Anweisungen im Handbuch des Lieferanten optimiert und geprüft. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die Empfindlichkeit des Systems und die Signalstabilität ausreichend sind. Bei Quadrupol-Massenspektrometern sollte die Bildungsrate von sowohl Oxid-Ionen als auch doppelt geladenen Ionen unter 3 % gebracht und so konstant wie möglich gehalten werden. Bei ICP-MS-Systemen mit hochauflösenden Sektorfeldsystemen muss eine ausreichende Auflösung sichergestellt werden.

Um Memory-Effekte zu vermeiden, muss der Zerstäuber gründlich mit einer Spüllösung (4.3) gespült werden.

Es wird empfohlen, nach der Analyse einer Probenlösung durch Kontrollmessungen an einer Blindwertlösung zu prüfen, ob die ausgewählte Spülzeit geeignet ist.

8.5.2 Interferenzen

Interferenzen im ICP-MS werden hervorgerufen, wenn Ionen, die aus dem Plasma, der Probe oder einer Kombination der beiden erzeugt wurden, ein Masse-Ladungs-Verhältnis aufweisen, welches dem Verhältnis des Analytenions entspricht. Eine kurze Beschreibung der Interferenzen und eine Reihe an Verfahren zur Reduzierung dieser Interferenzen sind im Anhang B enthalten.

8.5.3 Analytenisotope

Tabelle 1 zeigt die empfohlenen Analytenisotope, ausgewählte isobare Interferenzen sowie Interferenzen von Molekülonen und empfohlene Verfahren.

Tabelle 1 — Empfohlene Analytenisotope, ausgewählte isobare Interferenzen sowie Interferenzen von Molekülonen und empfohlene Verfahren

Element	Isotop	Interferenz durch	Empfohlenes Verfahren zur Beseitigung der Interferenzen a)
As	75As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$, $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$	Math. Corr. ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$), KED, RM
	(^{91}AsO)	$^{91}\text{Zr}^+$	RM ($^{75}\text{As}^{160+}$), Math. Corr. (^{90}Zr)
Cd	^{111}Cd	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$	KED, RM
Cd	^{112}Cd	$^{112}\text{Sn}^+$, $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$	Math. Corr. (^{118}Sn), KED, RM
Cd	^{114}Cd	$^{114}\text{Sn}^+$, $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$	Math. Corr. (^{118}Sn), KED, RM
Co	^{59}Co	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^{1}\text{H}^+$	Math. Corr. (^{43}Ca), KED, RM
Cu	^{63}Cu	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{26}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{23}\text{Na}^+$	KED
Cu	^{65}Cu	$^{130}\text{Ba}^{2+}$, $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$	KED
Fe	^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	KED, RM
Hg	^{201}Hg	$^{184}\text{W}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}^+$	
Mn	^{55}Mn	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{1}\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	KED
Mo	^{95}Mo	$^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$	KED
	^{98}Mo	$^{98}\text{Ru}^+$, $^{41}\text{K}^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+$	Math. Corr. (^{101}Ru), KED
Pb	^{206}Pb		Messung aller drei Isotope und Summierung der Signalintensitäten
	^{207}Pb		
	^{208}Pb		
Se	^{78}Se	$^{78}\text{Kr}^+$, $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$, $^{156}\text{Gd}^{2+}$	Math. Corr. (^{83}Kr), KED, RM
	^{80}Se	$^{80}\text{Kr}^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$	Math. Corr. (^{83}Kr), KED, RM
	^{82}Se	$^{82}\text{Kr}^+$, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$	Math. Corr. (^{83}Kr , ^{35}Cl), KED, RM
Tl	^{205}Tl		
U	^{238}U		
Zn	^{66}Zn	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	KED
	^{68}Zn	$^{34}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$	KED
a KED – Kinetische Energiediskriminierung (en: KED – Kinetic Energy Discrimination); RM – Reaktionsmodus (en: RM – Reaction Mode).			

Tabelle 2 zeigt empfohlene Analytenisotope und Auflösungsgrade für hochauflösende ICP-MS.

Tabelle 2 — Empfohlene Analytenisotope und Auflösungsgrade für HR-ICP-MS

Analyt	Isotop	Masse [u]	Auflösung	Interferenz durch
As	⁷⁵ As	74,921 1	hoch	
Cd	¹¹¹ Cd	110,903 3	gering	⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺ , ⁹⁴ Mo ¹⁶ O ¹ H ⁺
Co	⁵⁹ Co	58,933 2	mittel	
Cu	⁶³ Cu	62,929 1	mittel	
Fe	⁵⁶ Fe	55,934 4	mittel	
Mn	⁵⁵ Mn	54,938 0	mittel	
Mo	⁹⁸ Mo	97,904 9	gering	
Pb	²⁰⁶ Pb	205,973 9	gering	
	²⁰⁷ Pb	206,975 3		
	²⁰⁸ Pb	207,976 1		
Se	⁷⁷ Se	76,921 1	hoch	
Zn	⁶⁶ Zn	65,926 0	mittel	

8.5.4 Arbeitsbereich

Tabelle 3 zeigt die geprüften Arbeitsbereiche. Die Arbeitsbereiche dürfen ausgeweitet werden, falls weitere interne Validierungen vorgenommen wurden.

Tabelle 3 — Geprüfte Arbeitsbereiche

Element	Geprüfter Arbeitsbereich	
	Niedrigste Konzentration [mg/kg]	Höchste Konzentration [mg/kg]
As	0,08	20
Cd	0,03	12
Co	0,30	62
Cu	2,50	1,390
Fe	36	540
Hg	0,04	11
Mn	12	4,600
Mo	0,30	8
Pb	0,12	15
Se	0,40	13
Tl	0,01	10
U	0,08	145
Zn	55	6,300

8.6 Qualitätssicherung

Blind- und Kontrollproben werden in regelmäßigen Intervallen gemessen, um die Extraktion und Kalibrierung zu verifizieren. Zertifiziertes Referenzmaterial, Material aus früheren Eignungsprüfungen oder gut charakterisierte interne Referenzmaterialien können als Kontrollproben verwendet werden. Mindestens eine geeignete Kontrollprobe (Probenmatrix sollte der zu analysierenden Probe so ähnlich wie möglich sein) und eine Blindprobe müssen für jede Probenreihe die gesamte Analyse durchlaufen. Die Konzentration des Analyten in der Kontrollprobe muss ausreichend von der Bestimmungsgrenze abweichen.

Die Genauigkeit wird durch zertifiziertes Referenzmaterial bestätigt. Der analytische Wert sollte innerhalb zweier Standardabweichungen der Vergleichpräzision liegen.

Die Vergleichpräzision wird durch Qualitätsregelkarten des Mittelwertes bestimmt. Die Ergebnisse sollten innerhalb zweier Standardabweichungen der Wiederholpräzision liegen.

9 Berechnung

Die Massenanteile der analysierten Elemente in der ursprünglichen Probe werden aus der Kalibrierfunktion mittels Probenmasse, Endvolumen und Verdünnungsfaktor berechnet.

Kalibrierfunktion

$$\beta_{St} = b \times Ist + a \quad (1)$$

Gleichung

$$w = [(I_{Sa} - I_{BL}) \times b + a] \times \frac{V \times F}{m} \quad (2)$$

Dabei ist

β_{St} die Konzentration des Standards, in mg/l;

b der Anstieg der linearen Kalibrierfunktion;

Ist die (Signalintensität des Standards) / (Signalintensität des internen Standards);

a der y-Achsenabschnitt für lineare Kalibrierfunktionen;

ANMERKUNG 1 Wenn Blindwertlösungen für die Kalibrierung verwendet werden $a = 0$.

w der Massenanteil, in mg/kg;

ISa die (Signalintensität der Probe) / (Signalintensität des internen Standards);

ISL die (Signalintensität der Blindwertlösung) / (Signalintensität des internen Standards);

ANMERKUNG 2 Die Blindwertlösung sollte überwacht und die Gründe für bestehende hohe Blindwerte sollten festgestellt und beseitigt werden. Lässt sich eine Blindwertlösung nicht vermeiden, dann kann diese von der Probe subtrahiert werden.

V das Volumen der Aufschlusslösung, in ml;

F der Verdünnungsfaktor;

m die Probenmasse, in g.

10 Präzision

10.1 Allgemeines

Einzelheiten eines Ringversuches zur Präzision des Verfahrens sind in Anhang A zusammengefasst. Die aus diesen Ringversuchen abgeleiteten Werte dürfen nicht auf andere als die in Anhang A angegebenen Konzentrationsbereiche und Matrices verwendet werden.

10.2 Wiederholpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen, 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 Grenzwerte der Wiederholpräzision r in Anhang A überschreiten.

10.3 Vergleichpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei Einzelergebnissen, die unter Anwendung desselben Verfahrens an identischem Untersuchungsmaterial in verschiedenen Laboratorien durch verschiedene Bearbeiter mit verschiedenen Geräteausrüstungen gewonnen wurde, wird in nicht mehr als 5 % der Fälle die Grenzwerte für die Vergleichpräzision R in Anhang A überschreiten.

Tabelle 4 — Präzisionsdaten

	Mittelwert $\bar{X}$ [mg/kg]	R [%]	r [%]
As			
Alleinfuttermittel, Legehennen	0,120	24,75	6,68
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	12,9	8,46	3,60
Alleinfuttermittel, Schweine	0,163	13,42	10,15
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	0,163	11,22	5,56
Mineralfutter, Rindvieh	1,334	11,76	3,23
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	0,076	27,24	6,61
Rohmaterial (Phosphat)	20,254	14,53	2,91
Einzelfuttermittel (Weizen)	6,47	6,85	2,58
Cd			
Alleinfuttermittel, Legehennen	0,076	10,31	4,53
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	5,75	7,65	2,74
Alleinfuttermittel, Schweine	0,101	6,68	3,73
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	0,070	9,47	4,09
Mineralfutter, Rindvieh	0,107	18,91	6,04
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	0,033	14,71	6,28
Rohmaterial (Phosphat)	12,1	6,94	3,24
Einzelfuttermittel (Weizen)	3,66	8,15	1,86

Tabelle 4 (fortgesetzt)

	Mittelwert $\bar{X}$ [mg/kg]	R [%]	r [%]
Co			
Alleinfuttermittel, Legehennen	0,316	12,07	4,65
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	3,98	8,23	4,29
Alleinfuttermittel, Schweine	0,540	10,30	8,22
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	0,310	9,09	4,73
Mineralfutter, Rindvieh	61,8	6,45	2,32
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	0,371	6,12	5,11
Rohmaterial (Phosphat)	0,693	23,35	4,74
Einzelfuttermittel (Weizen)	6,88	6,91	2,78
Cu			
Alleinfuttermittel, Legehennen	20,9	9,77	5,77
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	29,7	9,05	6,36
Alleinfuttermittel, Schweine	26,8	7,44	6,66
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	16,6	7,59	3,25
Mineralfutter, Rindvieh	1,389	5,97	2,87
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	155	5,69	3,70
Rohmaterial (Phosphat)	34,1	11,48	1,79
Einzelfuttermittel (Weizen)	2,50	8,61	2,97
Fe			
Alleinfuttermittel, Legehennen	448	6,99	4,05
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	547	10,29	3,01
Alleinfuttermittel, Schweine	549	13,70	3,76
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	296	8,92	4,35
Mineralfutter, Rindvieh	3,114	12,40	4,11
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	420	5,71	3,51
Rohmaterial (Phosphat)	1,499	10,32	3,02
Einzelfuttermittel (Weizen)	36,1	10,80	3,86
Hg			
Alleinfuttermittel, Legehennen	0,015	76,66	21,10
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	3,07	11,97	5,00
Alleinfuttermittel, Schweine	0,020	111,63	16,73
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	0,011	104,89	39,86
Mineralfutter, Rindvieh	11,0	14,31	4,53
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	0,020	95,01	22,77

Tabelle 4 (fortgesetzt)

	Mittelwert $\bar{X}$ [mg/kg]	R [%]	r [%]
Rohmaterial (Phosphat)	0,045	40,37	14,98
Einzelfuttermittel (Weizen)	1,01	13,17	6,30
Mn			
Alleinfuttermittel, Legehennen	163	7,07	4,62
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	203	4,92	3,65
Alleinfuttermittel, Schweine	138	10,80	6,39
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	80,8	6,67	5,73
Mineralfutter, Rindvieh	4,603	5,25	4,74
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	91,0	7,97	5,72
Rohmaterial (Phosphat)	13,6	12,14	6,37
Einzelfuttermittel (Weizen)	12,1	7,37	3,07
Mo			
Alleinfuttermittel, Legehennen	0,942	10,32	4,11
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	7,49	11,28	4,02
Alleinfuttermittel, Schweine	0,919	12,23	3,73
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	0,863	8,62	7,11
Mineralfutter, Rindvieh	0,556	10,99	4,69
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	0,754	6,02	2,87
Rohmaterial (Phosphat)	2,21	10,91	3,72
Einzelfuttermittel (Weizen)	0,328	7,49	3,36
Pb			
Alleinfuttermittel, Legehennen	0,348	16,27	7,12
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	15,1	7,90	2,55
Alleinfuttermittel, Schweine	0,337	10,81	7,25
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	0,208	16,81	9,41
Mineralfutter, Rindvieh	1,25	14,92	4,60
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	0,123	26,46	9,97
Rohmaterial (Phosphat)	3,48	24,89	3,04
Einzelfuttermittel (Weizen)	6,98	8,71	2,13
Se			
Alleinfuttermittel, Legehennen	0,398	24,35	4,39
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	13,3	7,78	3,72
Alleinfuttermittel, Schweine	0,558	15,06	6,58

Tabelle 4 (fortgesetzt)

	Mittelwert $\bar{X}$ [mg/kg]	R [%]	r [%]
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	0,396	18,00	7,19
Mineralfutter, Rindvieh	10,3	14,02	6,97
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	0,572	14,93	6,69
Rohmaterial (Phosphat)	3,74	84,99	2,56
Einzelfuttermittel (Weizen)	7,22	9,32	2,52
Tl			
Alleinfuttermittel, Legehennen	0,043	17,87	3,77
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	2,66	10,87	3,47
Alleinfuttermittel, Schweine	0,022	37,66	5,35
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	0,011	23,01	6,77
Mineralfutter, Rindvieh	9,65	11,25	1,81
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	0,008	87,61	22,53
Rohmaterial (Phosphat)	0,091	24,53	4,62
Einzelfuttermittel (Weizen)	1,29	8,93	2,17
U			
Alleinfuttermittel, Legehennen	0,078	44,03	5,10
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	3,59	11,79	2,34
Alleinfuttermittel, Schweine	0,979	8,43	3,93
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	0,628	12,23	2,61
Mineralfutter, Rindvieh	10,8	10,55	3,25
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	0,099	10,51	5,65
Rohmaterial (Phosphat)	145	5,87	2,19
Einzelfuttermittel (Weizen)	1,16	14,72	2,51
Zn			
Alleinfuttermittel, Legehennen	109	9,13	5,20
Ergänzungsfuttermittel, Milchkühe	243	5,18	2,37
Alleinfuttermittel, Schweine	178	9,01	5,42
Ergänzungsfuttermittel, Pferde	119	11,28	5,47
Mineralfutter, Rindvieh	6,286	5,95	2,29
Ergänzungsfuttermittel, Spanferkel	154	6,19	4,17
Rohmaterial (Phosphat)	231	10,25	2,65
Einzelfuttermittel (Weizen)	55,0	10,00	3,98

11 Untersuchungsbericht

Der Untersuchungsbericht muss mindestens Folgendes enthalten:

- a) alle für eine vollständige Identifizierung der Probe notwendigen Angaben;
- b) das eingesetzte Prüfverfahren und die zu bestimmenden Elemente mit Verweisung auf dieses Dokument;
- c) die Prüfergebnisse zusammen mit den Einheiten, in denen sie angegeben sind;
- d) das Datum und das Verfahren der Probenahme (falls bekannt);
- e) Datum, an welchem die Untersuchung beendet wurde;
- f) alle Einzelheiten des Verfahrensablaufs, die nicht in diesem Dokument festgelegt sind oder als optional zu betrachten sind, zusammen mit sämtlichen Vorkommnissen, die die Untersuchungsergebnisse beeinflusst haben können.

Anhang A (informativ)

Statistische Ergebnisse der Ringversuche (aufgeführt nach Element)

Tabelle A.1 — Arsen

Arsen	Legehennen, Allein- futtermittel	Milchkühe, Ergänzungs- futtermittel	Schweine, Alleinfutter- mittel	Pferde, Ergänzungs- futtermittel	Mineral- futter, Rindvieh	Spanferkel, Ergänzungs- futtermittel	Phosphat, Rohmaterial	Weizen, Einzelfutter- mittel
Statistisches Verfahren	ISO 5725-5 (Alg. A+S)							
Anzahl der teilnehmenden Laboratorien	14	14	14	14	14	14	14	14
Mittelwert $\bar{X}$ (mg/kg DM)	0,120	12,9	0,163	0,163	1,334	0,076	20,254	6,47
Vergleichstandard- abweichung (mg/kg DM)	0,030	1,09	0,022	0,018	0,157	0,021	2,943	0,443
Wiederholstandard- abweichung (mg/kg DM)	0,008	0,463	0,017	0,009	0,043	0,005	0,59	0,167
Relative Vergleichstandard- abweichung s_R	24,75 %	8,46 %	13,42 %	11,22 %	11,76 %	27,24 %	14,53 %	6,85 %
Relative Wiederholstandard- abweichung s_r	6,68 %	3,60 %	10,15 %	5,56 %	3,23 %	6,61 %	2,91 %	2,58 %

Arsen	Legehennen, Allein- futtermittel	Milchkühe, Ergänzungs- futtermittel	Schweine, Alleinfutter- mittel	Pferde, Ergänzungs- futtermittel	Mineral- futter, Rindvieh	Spanferkel, Ergänzungs- futtermittel	Phosphat, Rohmaterial	Weizen, Einzelfutter- mittel
Grenzwert der Vergleich-präzision R (mg/kg DsM)	0,083	3,05	0,061	0,051	0,439	0,058	8,242	1,241
Grenzwert der Wiederhol-präzision r (mg/kg DM)	0,022	1,30	0,046	0,025	0,121	0,014	1,651	0,468
HorRat Index	1,1	0,8	0,6	0,5	0,8	1,2	1,4	0,6