

DIN EN ISO 6498

ICS 65.120

Einsprüche bis 2009-08-15

Entwurf**Futtermittel –****Leitfaden für die Probenvorbereitung (ISO/DIS 6498:2009);
Deutsche Fassung prEN ISO 6498:2009**

Animal feeding stuffs –

Guidelines for sample preparation (ISO/DIS 6498:2009);

German version prEN ISO 6498:2009

Aliments des animaux –

Lignes directrices pour la préparation des échantillons (ISO/DIS 6498:2009);

Version allemande prEN ISO 6498:2009

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2009-06-15 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an nal@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

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

Gesamtumfang 56 Seiten

Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN

Nationales Vorwort

Dieser europäische Norm-Entwurf enthält unverändert den internationalen Norm-Entwurf ISO/DIS 6498:2009, der vom Unterkomitee SC 10 „Futtermittel“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) des Technischen Komitees ISO/TC 34 „Lebensmittelerzeugnisse“ (Sekretariat: AFNOR, Frankreich) erarbeitet wurde. Auf Grund des Beschlusses des CEN/TC 327 wird die Bearbeitung im parallelen Abstimmungsverfahren unter Federführung des ISO/TC 34/SC 10 durchgeführt.

Die Mitarbeit des DIN beim Europäischen Komitee für Normung (CEN) wird für den Bereich des CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) über das nationale Spiegelgremium, den Arbeitsausschuss „Futtermittel“ des Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) wahrgenommen.

Futtermittel — Leitfaden für die Probenvorbereitung (ISO/DIS 6498:2009)

Aliments des animaux — Lignes directrices pour la préparation des échantillons (ISO/DIS 6498:2009)

Animal feeding stuffs — Guidelines for sample preparation (ISO/DIS 6498:2009)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.2

Inhalt

Seite

Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Einleitung.....	5
3 Begriffe	5
3.1 Begriffe in Bezug auf „Probe“	5
3.2 Definitionen in Bezug auf „Substanzen“	6
3.3 Definitionen in Bezug auf „Futtermittel“	7
3.4 Definitionen in Bezug auf „Verfahren zur Probenvorbereitung“	10
4 Betrachtungen zu Fehlern bei der Probenvorbereitung	11
4.1 Fehler bei der Entnahme von Teilproben und andere Fehler	11
4.1.1 Heterogenität hinsichtlich der Beschaffenheit (Teilchenheterogenität/konstitutionelle Heterogenität).....	12
4.1.2 Verteilungsheterogenität	12
4.1.3 Andere Fehler.....	13
4.2 Mindestmasse	13
4.3 Fehler in Verbindung mit Teilungstechniken.....	17
5 Kurzbeschreibung	18
6 Sicherheitsvorkehrungen	19
7 Geräte.....	19
8 Durchführung	20
8.1 Überprüfung der Probe	21
8.1.1 Überprüfung der Probenbeschaffenheit	21
8.1.2 Überprüfung der Eigenschaften des Futtermittels.....	21
8.1.3 Überprüfung der zu analysierenden Substanzen.....	22
8.2 Mengenreduktion	23
8.2.1 Geräte für die Mengenreduktion	24
8.2.2 Teilungsschaufeln (alternierendes Schaufeln).....	25
8.3 Teilchengrößenreduktion.....	26
8.3.1 Allgemeine Verfahren.....	26
8.3.2 Anforderungen an die Auswahl der Geräte zur Teilchengrößenreduktion.....	27
8.3.3 Arten von Geräten zur Teilchengrößenreduktion.....	28
8.3.4 Erhaltung der Unversehrtheit der Laboratoriumsprobe	31
8.3.5 Mischtechniken	31
8.4 Teilweise Trocknung	31
8.5 Gröberes Vermahlen	33
8.6 Spezielle Verfahren zur Probenvorbereitung.....	33
8.7 Lagerung.....	33
9 Leistungsprüfungen (Qualitätskontrolle).....	34
9.1 Leistungsprüfung in Bezug auf die Mengenreduktion (Teilen)	34
9.2 Leistungsprüfung in Bezug auf die Teilchengrößenreduktion (Mahlen)	35
9.2.1 Qualität des Mahlgutes und Wiederfindung(srate)	35
9.2.2 Verschleppung	36
9.3 Leistungsprüfung in Bezug auf das Mischen	36
10 Anhänge: Futtermittel-Kategorien — besondere Hinweise und Flussdiagramme	36
10.1 Vogelfutter	37
10.2 Ganze Baumwollsaamen.....	38
10.3 Mineralstoffmischung	40
10.4 Trockenfutter.....	40

10.5	Grünfutterarten, einschließlich Silage, Heu, Anwelksilage, totaler Mischration und Nebenprodukten	41
10.6	Ölsaaten und Futtermittel mit hohem Fettgehalt	43
10.7	Große Futtermittelblöcke und Melasse-Futterblöcke	45
10.8	Flüssige Futtermittel	46
10.9	Dosenfutter für Heimtiere	47
10.10	Halbfeuchtes Heimtierfutter und Kauartikel für Hunde	48
10.11	Vormischungen	49
10.12	Grünmehl (Graswürfel) und Luzerne-Heu-Würfel	50
10.13	Strukturierte und klebrige Futtermittel.....	51
10.14	Futtermittel für Wassertiere.....	52
	Literaturhinweise.....	54

Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 6498:2009) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34 „Food products“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 6498:2009 wurde vom CEN als prEN ISO 6498:2009 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt einen Leitfaden zur Herstellung von Untersuchungsproben aus Laboratoriumsproben von Tierfuttermitteln, einschließlich Futtermitteln für Heimtiere, fest, die am häufigsten in den AAFCO-Leitfäden [1] angeführt werden. Der Leitfaden wird von speziellen Anweisungen zur Probenvorbereitung, die durch spezifische Analysenverfahren für Futtermittel gefordert werden (z. B. ISO, CEN, IEC), aufgehoben.

2 Einleitung

Die Norm zur Probenvorbereitung beschreibt ein Verfahren zur Vorbereitung einer im Laboratorium eingehenden Probe (im Allgemeinen mit einer Mindestmasse von 0,5 kg) zum Erhalt einer homogenen Untersuchungsprobe (mit einer Mindestmasse von 100 g) mit derselben Beschaffenheit, derselben Zusammensetzung und ohne Verunreinigungen.

Aus einer für die Futtermittelanalyse einzuwägenden Prüfmenge (von 0,2 g bis zu 25 g und mehr) sollten repräsentative Ergebnisse für die Laboratoriumsprobe und letztendlich für die gesamte Partie, aus der die Probe entnommen wurde, erhalten werden.

Deshalb sollten alle Schritte der Probenvorbereitung ziemlich schnell, unter geeigneten und sehr sauberen Bedingungen erfolgen, damit kein Abbau von empfindlichen Substanzen, keine Verunreinigungen aus den Rückständen der eingesetzten Geräte oder aus vorher oder gleichzeitig vorbereiteten Proben und keine Oxidationsprozesse durch die Einwirkung von zu hohen Temperaturen, Tageslicht oder Luft stattfinden.

Ein Verlust an Feuchte oder eine Änderung des Feuchtegehalts bei der Probenvorbereitung muss berücksichtigt werden, um die Ergebnisse bezogen auf den ursprünglichen Feuchtegehalt bei der Futtermittelüberwachung (oder bezogen auf eine Trockenmasse von 100 % oder 88 %) im Untersuchungsbericht anzugeben.

3 Begriffe

3.1 Begriffe in Bezug auf „Probe“

3.1.1

Partie

Menge eines Materials, die als einzelne Grundgesamtheit für Probenahmезwecke angenommen wird

3.1.2

Laboratoriumsprobe

der Anteil des Materials, der an das Laboratorium gesandt oder von diesem erhalten wird

3.1.3

Untersuchungsprobe

aus der Laboratoriumsprobe nach der Entnahme von Teilproben oder dem Teilen hergestellte Probe, von der die Prüfmengen für die Prüfung oder Analyse entnommen werden. Ist keine Vorbereitung erforderlich, dann darf die Laboratoriumsprobe die Untersuchungsprobe sein

3.1.4

Prüfmenge

Menge an Material von geeigneter Masse und geeignetem Volumen zur Messung des Analyten oder anderer interessierender Eigenschaften, die der Untersuchungsprobe entnommen wurde und die der Laboratoriumsprobe direkt entnommen wurde, falls keine Vorbereitung der Laboratoriumsprobe erforderlich ist (z. B. bei Flüssigkeiten), gewöhnlich wird sie jedoch der hergestellten Untersuchungsprobe entnommen

3.1.5

Rückstellprobe

im Allgemeinen verbliebenes Material von der Laboratoriumsprobe, von dem durch Teilung/Teilprobenentnahme Untersuchungsproben entnommen wurden, und an dem keine weitere Teilchengrößenreduktion erfolgt. Wenn an der gesamten Laboratoriumsprobe eine Mykotoxin- oder GVO-Analyse durchgeführt wird, dann wird auch die Rückstellprobe auf die entsprechende Teilchengröße reduziert. Die Rückstellprobe sollte unter Bedingungen gelagert werden, unter denen ihre Unversehrtheit erhalten bleibt

3.2 Definitionen in Bezug auf „Substanzen“

3.2.1

Substanz

Analyte oder Bestandteile, auf die das Futtermittel zu untersuchen ist. Substituenten können in/als Nährstoffe (z. B. Rohprotein), Futtermittelzusatzstoffe (z. B. Vitamine), unerwünschte Substanzen (z. B. Schwermetalle) und verbotene Substanzen (z. B. Proteine tierischen Ursprungs) eingeteilt werden. Die Substanzen werden mit mikroskopischen, (mikro-)biologischen oder chemischen Verfahren untersucht

3.2.1.1

stabile Substanzen

Analyte oder Bestandteile, die nicht durch die Handhabung in den entsprechenden Schritten der Probenvorbereitung und die Lagerung für längere Zeit bei Raumtemperatur beeinflusst werden

3.2.1.2

nicht stabile Substanzen

Analyte oder Bestandteile, die (1) flüchtig, abbaubar, hitzeempfindlich oder (2) empfindlich gegenüber Licht, enzymatischem Abbau oder chemischer Oxidation sind, so dass sie durch die Schritte bei der Probenvorbereitung (z. B. teilweise Trocknung, Gefriertrocknung, Zerkleinern) oder durch die Lagerung der Proben in hohem Maße beeinträchtigt werden. Die gesamte Probenvorbereitung sollte schnell und vorsichtig unter geeigneten Bedingungen erfolgen. Besonders das Erwärmen der Mühlen bei langen Mahlvorgängen sollte vermieden werden. Die entsprechenden (Untersuchungs-)Proben sollten bei geringen Temperaturen behandelt und aufbewahrt werden (Kühlschrank und/oder Gefrierschrank) und vor intensiven Luft- und Tageslichteinwirkungen geschützt werden, z. B. durch Verwendung von Braunglasgefäßen

Tabelle 1 — Einteilung der Analyte in stabile oder nicht stabile Substanzen sowie Gründe für den Abbau

	Stabile Substanzen:	Nicht stabile Substanzen:	Grund (Gründe) für Abbau/Änderung:
Nährstoffe:	(Roh-) Protein, Fett, Asche, Faser	Feuchte	Temperatur (flüchtig)
	Stärke, Zucker, Lactose	Ammoniak	Temperatur (flüchtig)
	Gaserzeugung, enzym-lösliche organische Substanzen	Organische Säuren (z. B. Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Citronensäure, Fumarsäure, Ameisensäure)	Temperatur (flüchtig)
	Mineralstoffe (z. B. Ca, P, Mg, Na, K, Cl)	Fettsäuren	Luftoxidation (von Doppelbindungen)
Futtermittel-zusatzstoffe:	Spurenelemente (z. B. Cu, Zn, Mn, Fe, Se, Co)	Vitamine (z. B. Vitamin A, D ₃ , E)	Temperatur, UV-Licht (empfindlich)
	Aminosäuren (z. B. Lysin, Methionin, Tryptophan)	1,2-Propandiol, Glykol	Temperatur (flüchtig)
	Enzyme (z. B. Phytasen, keine Stärke bildenden Enzyme)	Probiotika (z. B. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Enterococcus faecium</i>)	Temperatur (Gefrieren), Druck (empfindlich)
Unerwünschte Substanzen:	Schwermetalle (z. B. As, Pb, Cd, Hg)	Mykotoxine (z. B. Aflatoxin B ₁ , Deoxynivalenol, Fumonisine, Ochratoxin A, T-2- und HT-2-Toxin, Zearalenon, Mutterkornalkaloide)	Schimmelwachstum und Änderung von Mykotoxinen bei Raumtemperatur möglich; UV-Licht (empfindlich – Aflatoxin B ₁)
	Dioxine und PCB-ähnliche Dioxine	Pestizide (z. B. PCBs, OCDs, andere Pestizide)	Temperatur (empfindlich)
		Cyanwasserstoffsäure	Temperatur (flüchtig)
Verbotene Substanzen:	Proteine tierischen Ursprungs	Antibiotika	Temperatur (empfindlich)

ANMERKUNG Sind im Futtermittel zu viele Mikroorganismen vorhanden, können sie die organischen Verbindungen abbauen.

3.3 Definitionen in Bezug auf „Futtermittel“

Zur Identifizierung und Einteilung einer Laboratoriumsprobe nach den Begriffen und Anhängen in diesem Leitfadens sind in dem vorliegenden Dokument einige spezifische Definitionen vorgegeben.

ANMERKUNG Definitionen von Tierfuttermitteln sind in der internationalen Gesetzgebung zu finden. Als Beispiel sind in den Literaturhinweisen Definitionen aus Europäischen Richtlinien und für Einzelfuttermittel eine alphabetische Auflistung eines deutschen Komitees erwähnt [8], [9], [10], [11], [12], [13].

3.3.1

Vogelfutter

Körner und Ölsaaten zur Fütterung von Vögeln

3.3.2

ungemahlene Baumwollsaat ganze Baumwollsaamen

das vollständige nicht verarbeitete Baumwollsaatprodukt, einschließlich Schale, Lint und Kern der Baumwollsaat

3.3.3

Mineralstoffmischung

besteht hauptsächlich aus mineralischen Bestandteilen in Form von Granulat, Kügelchen oder kleinen Pellets. Vitamine dürfen in Form von Kapseln oder Kügelchen in die Mischung eingebracht werden. Die gesamte Mischung ist rieselfähig

3.3.3.1

Mineralstoffpellets

agglomeriertes Futtermittel, geformt durch Verdichten und Pressen durch die Matrizenöffnungen durch einen mechanischen Vorgang

3.3.4

Trockenfutter

ein Futtermittelbestandteil oder ein Alleinfutter, der/das üblicherweise nicht mehr als 15 % Feuchte, 15 % Fett oder 15 % Zucker enthält

3.3.4.1

Pellets

agglomeriertes Futtermittel, geformt durch Verdichten und Pressen durch die Matrizenöffnungen durch einen mechanischen Vorgang

3.3.5

Grünfütterarten, einschließlich Silage, Heu, Anwelksilage, totaler Mischration und Nebenprodukten

3.3.5.1

Grünfutter

genießbare Teile von Pflanzen, mit Ausnahme von abgetrenntem Korn, die Futter für Weidetiere darstellen können oder die für Fütterungszwecke, einschließlich Äsungsfutter (Ziegenfutter), Aufwuchs auf Grünland, und Mastzwecke geerntet werden können. Verwendungszweck: Üblicherweise bezieht sich der Begriff auf leichter verdauliches Material (d. h. das, was als Aufwuchs auf Weiden, Heu, Silage, getrocknetes und frisches Häckselgut bezeichnet wird) im Gegensatz zu schwerer verdaulichem Pflanzenmaterial, das als Raufutter bekannt ist

3.3.5.2

Silage

als Saffutter durch organische Säuren, die durch teilweise anaerobe Gärung von Zuckern im Grünfutter produziert werden, konserviertes Grünfutter

3.3.5.3

Raufutter

faserige, grob strukturierte Pflanzenteile, wie z. B. Maisstängel und -blätter, Strohhalme, Schalen/Hülsen, Maisspindeln und Halme/Stängel

3.3.5.4

Heu

der oberirdische Teil von Gras oder Aufwuchs auf Grünland, der speziell für die Tierfütterung geschnitten und getrocknet wird

3.3.5.5

Anwelksilage

Gärheu

Produkt, das beim Silieren von Grünfutter mit einem Feuchtegehalt von etwa 45 % in Sauerstoffabwesenheit entsteht

3.3.5.6

totale Mischration (en: total mixed ration, TMR)

eine einzige Mischung mit allen Futtermittelzutaten (Grünfutter, Körner und Ergänzungsfutter), die für ein Tier für einen Zeitraum von 24 Stunden bereitgestellt wird. In der Praxis darf die 24-Stunden-Zuteilung der Mischung in einer oder mehreren Fütterungen angeboten werden

3.3.5.7

Nebenprodukte

Produkte, die bei Verarbeitungsverfahren [z. B. aus der Gärung, wie z. B. Trockenschlempe (en: dried distillers grains with solubles = DDGS)] zur Produktion von Bestandteilen aus Pflanzenmaterial zurückbleiben

3.3.6

Ölsaaten

jede Saat, aus der Öl gewonnen wird (z. B. Sonnenblumenkerne)

3.3.7

große Futtermittelblöcke und Melasse-Futterblöcke

agglomeriertes Futtermittel, das zu einer festen Masse gepresst ist, die hinreichend kohäsiv ist, um die Form beizubehalten, und eine Masse von über einem kg hat, im Allgemeinen etwa 20 kg wiegt. Diese Art von Futtermittel kann in Form von Mineralstoffblöcken oder „karamellisierten“ Melassezylindern, die verschiedene Mineral- und Nährstoffe enthalten, verkauft werden. Im Laboratorium können die Proben in Form von großen Brocken, Bohrkernen oder „klebrigen Klumpen“ eingehen

3.3.8

flüssige Futtermittel

ein Futtermittelprodukt, das hinreichend Feuchte enthält, um leicht zu fließen. Ein flüssiges Futtermittel ist im Allgemeinen, aber nicht immer, ein auf Melasse beruhendes Produkt

3.3.9

Dosenfutter für Heimtiere

ein Heimtierfutter, das in Dosen oder ähnlichen Behältnissen zur Konservierung verarbeitet, verpackt, luftdicht verschlossen und sterilisiert wurde

3.3.10

halbfeuchtes Heimtierfutter

ein auf Fleisch basierendes Heimtierfutter, das zur Verhinderung einer mikrobiellen Zersetzung teilweise getrocknet wurde. Der Feuchtegehalt darf im Bereich von 15 % bis 40 % liegen. Das Produkt liegt im Allgemeinen in Form von Streifen oder Würfeln vor und ist dafür ausgelegt, bei Raumtemperatur gelagert zu werden

3.3.10.1

Kauartikel für Hunde

auch bekannt als „Rohlederknochen“. Fleischstreifen, die bis zu einer lederartigen Beschaffenheit vollständig getrocknet wurden

3.3.11

Vormischungen

eine gleichmäßige Mischung von einem oder mehreren Mikrobestandteilen mit einem Verdünnungsmittel und/oder einer Trägersubstanz. Vormischungen werden verwendet, um die gleichmäßige Feinverteilung der Mikrobestandteile (d. h. Arzneimittel, Antibiotika und/oder Vitamine) in einer umfangreichen Mischung zu ermöglichen

3.3.12

Grünmehlwürfel (Graswürfel) und Luzerne-Heu-Würfel

ein agglomeriertes Futtermittel, geformt durch Verdichten und Pressen der Mischung durch die Matrizenöffnungen durch einen mechanischen Vorgang. Das sich dabei ergebende Pellet hat einen Durchmesser von etwa 2 cm und eine Länge von etwa 5 cm. Für einen besseren Zusammenhalt dürfen sie Melasse enthalten. Üblicherweise werden sie vor Ort verfüttert (als betriebseigenes Futter eingesetzt). Das Verfahren gilt auch für Luzerne-Würfel, die aus gehäckseltem Luzerneheu bestehen, das in Würfel gepresst wurde, die üblicherweise größer als 16 cm³ sind

3.3.13

strukturierte und klebrige Futtermittel

eine Mischung aus verschiedenen Körnern und herkömmlichem Futter (im Allgemeinen pelletiert), wobei alles mit einer Schicht Melasse überzogen wird. Ein Teil der Körner darf vor der Einarbeitung in das strukturierte Futtermittel durch Dampf erhitzt und/oder gequetscht (gewalzt) worden sein

3.3.14

Futtermittel für Wassertiere

Futtermittel für Wassertiere, die mechanisch zu Pellets (Tabletten), Flocken, Granulat verarbeitet wurden, eingekapselt wurden und als Pulver vorliegen, luftdicht verpackt wurden und als Futter für Wassertiere dienen

3.4 Definitionen in Bezug auf „Verfahren zur Probenvorbereitung“

3.4.1

Homogenität

Grad der gleichförmigen Verteilung einer Eigenschaft oder eines Bestandteils in einer Materialmenge. In praktischer Hinsicht darf davon ausgegangen werden, dass die Homogenität erreicht ist, wenn der Probenahmefehler (Stichprobenfehler) des verarbeiteten Anteils im Vergleich zum Gesamtfehler des Messsystems vernachlässigbar ist. Da die Homogenität von der Größe der betrachteten Einheiten abhängt, darf eine Mischung aus zwei Materialien auf molekularer oder atomarer Ebene inhomogen sein, jedoch homogen auf der Teilchenebene. Ein gleichmäßiges visuelles Erscheinungsbild stellt jedoch keine Homogenität bezüglich der Zusammensetzung sicher

3.4.2

teilweise Trocknung („Vortrocknung“)

Teil des Verfahrens zur Probenvorbereitung bei Futtermittelproben mit einem hohen Feuchtegehalt (Trockenmasse < 85 %, z. B. Silage), bei dem die Probe vorsichtig getrocknet wird, um anschließend die Anwendung von Verfahren zur Probenvorbereitung, z. B. Teilchengrößenreduktion durch Mahlen in einer Mühle, zu ermöglichen. Das Verfahren zur teilweisen Trocknung hängt vom Futtermittel (z. B. bei Temperaturen unterhalb von 55 °C bis 60 °C bei Silage) und von der Hitzestabilität der Substanzen (z. B. (70 ± 10) °C für Spurenelemente und Schwermetalle) ab

3.4.3

Gefriertrocknung („Vortrocknung“)

schonender Trocknungsvorgang im Vakuum unter Wärmezufuhr, um die Feuchte zu sublimieren

3.4.4

größeres Vermahlen („Vorvermahlen“)

in Fällen, in denen die Laboratoriumsprobe große Klumpen enthält oder die Teilchengröße mehr als 6 mm beträgt, wird vor der Mengenreduktion zunächst ein Schritt der groben Vermahlung der gesamten Probe durchgeführt. Letztendlich ist es eine Art der Teilchengrößenreduktion zur Sicherstellung der Homogenität der Laboratoriumsprobe

3.4.5

Mengenreduktion

Teil des Verfahrens zur Probenvorbereitung zur Verringerung der Masse einer Laboratoriumsprobe durch Teilung oder Entnahme von Teilproben unter Anwendung von (feststehenden oder Rotations-) Probenteilern oder durch Teilungs- (alternierendes) Schaufeln

3.4.6

Teilchengrößenreduktion

Teil des Verfahrens zur Probenvorbereitung, der durch Häckseln, Brechen, Schneiden, Mixen (Homogenisieren), Mazerieren, Mahlen (Zerkleinern), Pressen, Pulverisieren erfolgt, um eine homogene Untersuchungsprobe für die weitere Analyse zu erhalten. Im Allgemeinen folgt die Teilchengrößenreduktion nach dem Schritt der Mengenreduktion des Verfahrens der Probenvorbereitung mit unterschiedlichen Auswahlmöglichkeiten hinsichtlich der Siebgröße, um die Unversehrtheit der Untersuchungsprobe(n) sicherzustellen

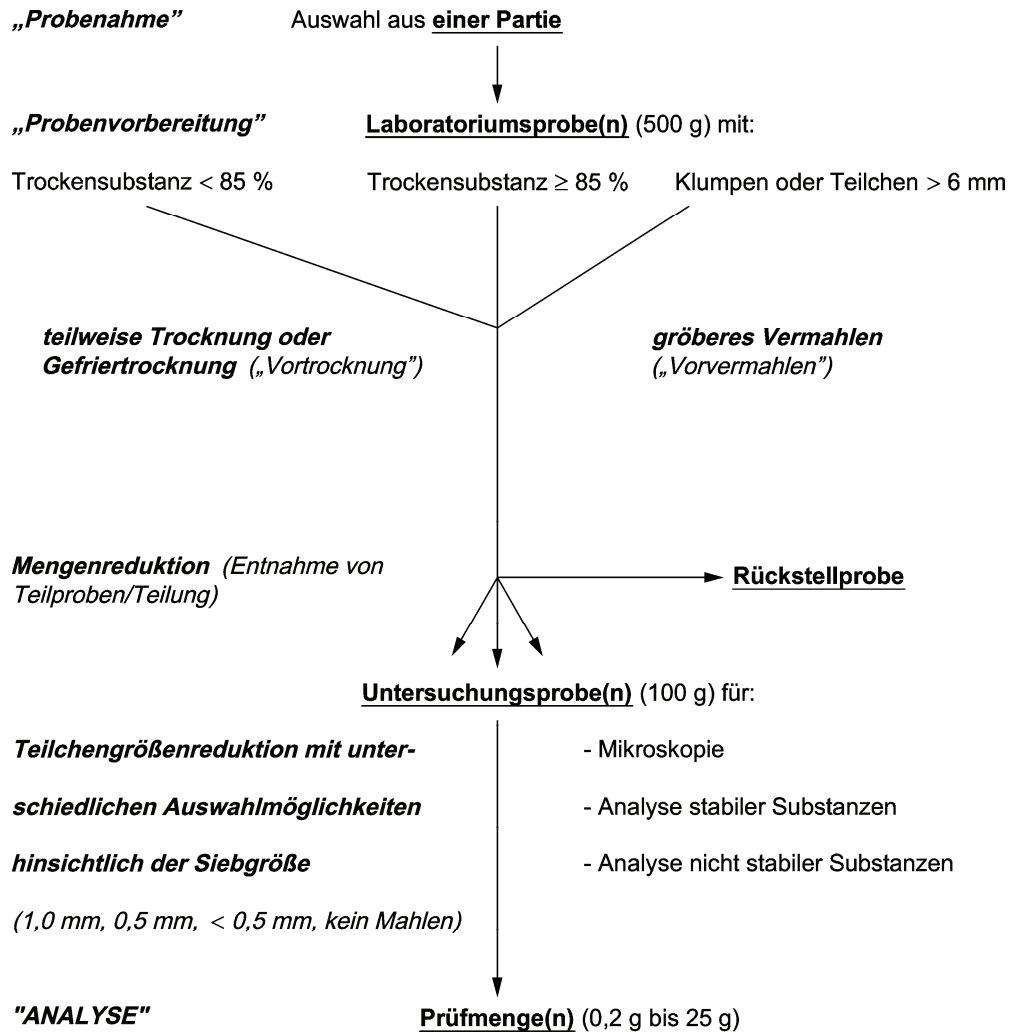


Bild 1 — Veranschaulichung der Definitionen in Bezug auf „Probe“, „Substanzen“ und „Verfahren zur Probenvorbereitung“

4 Betrachtungen zu Fehlern bei der Probenvorbereitung

Es wurde gezeigt, dass die Schritte der Probenvorbereitung einen der größten Beiträge zum Laborfehler darstellen. Dieser Fehler der Probenvorbereitungsverfahren, der im Allgemeinen übersehen wird, kann viel größer sein als der Fehler der nachfolgenden Analyseverfahren.

4.1 Fehler bei der Entnahme von Teilproben und andere Fehler

Die Heterogenität der Probe kann auf zwei Ebenen zum Gesamtfehler der Teilprobenahme (en: total subsampling error, *TSE*) beitragen [4]:

4.1.1 Heterogenität hinsichtlich der Beschaffenheit (Teilchenheterogenität/konstitutionelle Heterogenität)

Auf einer ersten Ebene ist das ein Ergebnis davon, dass nicht alle Teilchen der Laboratoriumsprobe dieselbe Zusammensetzung (Form, Größe, Dichte usw.) haben. Wenn insgesamt große zusammensetzungsbedingte Unterschiede zwischen den einzelnen Teilen (Fragmenten) bestehen, ist die Heterogenität hinsichtlich der Beschaffenheit (Teilchenheterogenität/konstitutionelle Heterogenität) hoch, wenn die Fragmente jedoch homogener sind, ist die Teilchenheterogenität geringer. Der Gesamtbeitrag zur Heterogenität ist nie null, das wäre jedoch der Fall, wenn alle Fragmente genau identisch wären. Die Teilchenheterogenität ändert sich nicht durch Mischen. Die einzige Art und Weise, die Teilchenheterogenität eines gegebenen Materials zu ändern, wäre die Zerkleinerung (Brechen/Schneiden) oder die Anwendung anderer Verfahren, die die physikalischen Eigenschaften der Probe verändern. Die Verringerung der mittleren Korngröße ist der bestimmende Faktor bei der Verringerung der Teilchenheterogenität auf diese Weise.

Deshalb verringert ein erstes grobes Vermahlen („Vorvermahlen“) der gesamten Laboratoriumsprobe vor der Entnahme von Teilproben/Teilung die Teilchenheterogenität.

Dieser fundamentale Fehler der Teilprobenahme (en: fundamental subsampling error, *FSE*) kann durch eine entsprechende Wahl der Masse der Untersuchungsprobe kontrolliert werden (siehe 4.2). Daher ist hinreichend Masse zu entnehmen, um sicherzustellen, dass in der Teilprobe/Teilmenge sämtliche Teilchen unterschiedlicher Zusammensetzung enthalten sind. Je größer die Teilchengröße eines Materials, desto größer muss die Masse der Teilprobe sein, um den Fehler auf ein Mindestmaß zu verringern.

4.1.2 Verteilungsheterogenität

Auf einer zweiten Ebene ist das die nicht zufällige Verteilung von Teilchen in der Probe, die hauptsächlich bedingt ist durch die Schwerkraft der Teilchen unterschiedlicher Dichte, Größe und Form, was zu einer Gruppierung und Entmischung (Segregation) sämtlicher Teilchen führt. Teilchen mit großen Unterschieden hinsichtlich der Größe und/oder Dichte neigen zu einer starken Entmischung oder Schichtenbildung, wobei sich die kleinsten und/oder dichtesten Teilchen am Boden der Probe befinden. Zur Veranschaulichung kann eine gedachte Laboratoriumsprobe dienen, die aus schwarzen und weißen Kugeln besteht, wobei ein wesentlicher Unterschied in der Korngrößenverteilung besteht: Wenn alle schwarzen Kugeln am Boden der Probe zu finden sind und die weißen Kugeln eher an der Oberfläche, weist das System eine sehr hohe Verteilungsheterogenität auf. Wenn andererseits die Kugeln gut gemischt (homogenisiert) würden, würde sich die Verteilungsheterogenität des Systems wesentlich verringern.

Zur Verringerung dieses Gruppierungs- und Segregationsfehlers (en: grouping and segregation error, *GSE*) ist die Probe vor der Entnahme von Teilproben zu mischen/vermischen und es sind nach dem Zufallsprinzip viele Einzelproben von der Laboratoriumsprobe zu entnehmen (siehe 4.3).

Mischen ist bei vielen Materialien nicht geeignet: bei einigen Materialien und unter bestimmten Umständen kann Mischen in Wirklichkeit die Segregation erhöhen statt den Gruppierungs- und Segregationsfehler zu verringern. So lange die Schwerkraft existiert, so lange gibt es Segregation. Viele Materialien weisen eine natürliche Neigung zur Segregation auf, sogar unmittelbar nach dem Mischen, z. B. stark nach Dichte fraktionierten Materialien, Suspensionen. Derartige Systeme erfordern eine ständige Überwachung und Behandlung, wenn dieses Merkmal jedoch einmal richtig erkannt wurde, kann mit ihm immer zufriedenstellend umgegangen werden.

Die Entnahme von Einzelproben (= Entnahme vieler zufälliger Einzelproben aus der Laboratoriumsprobe zur Bildung einer Teilprobe oder Teilmenge) trägt immer zur Verringerung des durch die Verteilungsheterogenität bedingten Fehlers bei und erfordert weniger Zeit und Ausrüstung für die Umsetzung. Im Allgemeinen sind 30 Einzelproben angemessen. Bei sehr heterogenen Materialien müssen mehr Einzelproben verwendet werden und, wenn bekannt ist, dass eine geringe Segregation vorliegt, können weniger Einzelproben verwendet werden; auf jeden Fall wird die Verwendung von mindestens 10 Einzelproben empfohlen.

4.1.3 Andere Fehler

Andere Fehler können sich aus der Probenvorbereitung ergeben, einschließlich Verlusten und Erhöhungen bei der Analytkonzentration durch derartige Mechanismen wie z. B. Zerkleinern, übermäßige Hitze, Verlust an Feinanteil, elektrostatische Trennung usw. Diese Fehler können groß sein und sind üblicherweise das Ergebnis von Unachtsamkeit oder Unkenntnis.

4.2 Mindestmasse

Die Teilprobe oder Teilmenge muss eine angemessene Masse („Mindestmasse“) umfassen, um die Laboratoriumsprobe richtig darzustellen.

Der Umfang der erforderlichen Masse hängt von dem in Bezug auf die Teilprobe oder Teilmenge zulässigen Fehler, der Dichte, Heterogenität und Konzentration der Analytteilchen sowie von der größten Teilchengröße ab (siehe nachstehende Beispiele).

Der fundamentale Fehler der Teilprobenahme (FSE) ist ein Fehler, der zurückbleibt, wenn das Verfahren zur Entnahme von Teilproben von nicht zutreffenden Fehlern und Mängeln befreit ist. Das bedeutet, dass der FSE der kleinste in der Praxis zu erreichende Teilprobenfehler ist und dass er nur der Materialheterogenität zuzuordnen ist. Genau aus diesem Grund ist er natürlich verfahrensunabhängig. Der FSE kann aus einer Reihe von Messungen als der Unterschied zwischen dem Schätzwert der Analytkonzentration aus den Messungen (a_s) und der tatsächlichen Teilchenkonzentration des Analyts (a_L) in der Laboratoriumsprobe, aus der die Teilprobe entnommen wurde, berechnet werden, d. h. $FSE = (a_s - a_L)/a_L$.

Die Varianz des FSE kann unter Anwendung der Gleichung nach Gy hinsichtlich der Größenordnung abgeschätzt werden [4], [7]:

$$\sigma^2(FSE) = c f g \beta d^3 (1/M_s - 1/M_L) \quad (1)$$

Dabei ist

- c der konstitutionelle Parameter, der sowohl die Dichten als auch die Anteile der Bestandteile berücksichtigt, in g/cm^3 ;
- f ein „Teilchenformfaktor“ (dimensionslos), der die Abweichung von der idealen Form eines Würfels beschreibt. Ein Würfel hat einen Wert von $f = 1$, eine Kugel von $f = 0,52$, kugelförmige Teilchen von $f = 0,5$ und eine annähernd ebene Scheibe von $f = 0,1$;
- g ein „Größenverteilungsfaktor“ (dimensionslos), der den Bereich der Teilchengrößen in der Partie beschreibt, wobei bei einer breiten Größenverteilung $g = 0,25$ und bei gleichförmigen Teilchen $g = 1$;
- β ein „Freisetzungsfaktor“ (dimensionslos), der den Grad der Freisetzung kritischer Bestandteile aus der Matrix beschreibt. $\beta = 1$ bei vollständig freigesetzten Teilchen und $\beta = 0,03$ bei sehr kleinen Analytteilchen, die in großen Teilchen der Matrix eingeschlossen sind. β kann $\beta = \sqrt{(L/d)}$ gleichgesetzt werden, wobei L die Teilchengröße der in den Matrixteilchen mit einer Teilchengröße d „gefangenen“ Analytteilchen ist. Bei $\beta = 0,03$ und einer Matrixteilchengröße von $d = 0,01$ cm entspricht das einer Analytteilchengröße von ~ 10 Mikrometer (molekulare Ebene);
- d die „obere Teilchengröße“, definiert als Sieb mit quadratischen Maschen, das 5 % des Materials zurückhält (Längenmaß, angegeben in cm);
- M_s die Masse der Teilprobe;
- M_L die Masse der Laboratoriumsprobe, aus der die Teilprobe entnommen wurde.

Eine genauere Beschreibung des konstitutionellen Parameters c ist:

$$c = \frac{(1-a_L)^2}{a_L} \rho_c + (1-a_L) \rho_m, \text{ die vereinfacht werden kann zu } c = \rho_c / a_L \text{ für } a_L < 0,1 \quad (2)$$

Dabei ist

a_L die Konzentration der in der Laboratoriumsprobe vorliegenden Analytteilchen;

ρ_c die Dichte der Analytteilchen;

ρ_m die Dichte der Matrix.

Die Gleichung nach Gy wurde aus mineralogischen Proben abgeleitet und funktioniert bei binären Mischungen aus partikelförmigem Material, in dem die gesuchten Teilchen (d. h. die Analytteilchen) als einzelne Fragmente vorliegen, und es ist deshalb für Futtermittel sehr approximativ, führt jedoch zu einem oberen Schätzwert für den fundamentalen Probenahmefehler und auch zu einem Hinweis auf die Abhängigkeit von Teilchengröße und Probenmasse.

Nachstehend sind drei Beispiele für die Mindestmasse einer Probe angeführt, die für einige vorgegeben FSE (RSD in %) und bestimmte Werte der Teilchengröße notwendig ist. Es sollte beachtet werden, dass die Anwendung geeigneter Geräte zur Mengenreduktion, wie z. B. Riffelteiler, Vario-Teiler usw., im Allgemeinen zu geringeren Werten des FSE führt, als sie nach der Gleichung nach Gy berechnet werden können, während eine Kurzzeitprobenahme sogar höhere Werte von FSE zur Folge haben kann [4], [7]:

BEISPIEL 1 0,4 % Methionin werden in Form von DL-Methioninsulfoxid ($\rho_c \sim 2 \text{ g/cm}^3$) zu einer Mineralstoffmischung ($\rho_m = 1,5 \text{ g/cm}^3$) hinzugefügt. $\beta = 1$, da die Analytteilchen vollständig freigesetzt sind. $g = 0,25$, das entspricht einem breiten Bereich der Teilchengrößen. Die Probenmasse M_L beträgt 100 g und die Mindestmasse der Teilprobe, M_s , in Abhängigkeit von dem zulässigen FSE kann Tabelle 2 entnommen werden. Im nachstehenden Text ist $C = c/g\beta$.

BEISPIEL 2 10 ppm Se werden einer Mineralstoff-Vormischung ($\rho_m = 2 \text{ g/cm}^3$) als Na_2SeO_3 ($\rho_c = 3,1 \text{ g/cm}^3$) hinzugefügt. $\beta = 1$, da die Analytteilchen vollständig freigesetzt sind. $g = 0,25$, das entspricht einem breiten Bereich der Teilchengrößen. Die Probenmasse M_L beträgt 100 g und die Mindestmasse der Teilprobe, M_s , in Abhängigkeit von dem zulässigen FSE kann Tabelle 3 entnommen werden.

BEISPIEL 3 10 ppm Cu als natürlicher Bestandteil eines organischen Futtermittels ($\rho_m = \rho_c = 0,8 \text{ g/cm}^3$). $\beta = 0,03$, da die Analytteilchen vollständig in die Matrixteilchen eingebaut sind (Szenarium des günstigsten Falls). $g = 0,25$, das entspricht einem breiten Bereich der Teilchengrößen. Die Probenmasse M_L beträgt 100 g und die Mindestmasse der Teilprobe, M_s , in Abhängigkeit von dem zulässigen FSE kann Tabelle 4 entnommen werden.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
a_L (%)	0,4	0,001	0,001
ρ_c (g/cm ³)	2	3,1	0,8
ρ_m (g/cm ³)	1,5	1,5	0,8
M_s (g)	siehe Tabelle 2	siehe Tabelle 3	siehe Tabelle 4
M_L (g)	100	100	100
C	498	309 995	79 999
f	0,5	0,5	0,5
g	0,25	0,25	0,25
β	1	1	0,03
C	62	38 749	300

Tabelle 2 — Mindestmasse einer Teilprobe, bei der Methionin zu einer Mineralstoffmischung hinzugefügt wurde

d (mm)/FSE (erwartete RSD)	Mindestprobenmasse (g)				
	20 %	15 %	10 %	5 %	2 %
0,1	0,002	0,003	0,01	0,02	0,2
0,2	0,01	0,02	0,05	0,2	1
0,5	0,2	0,3	0,8	3	16
1	2	3	6	20	61

Tabelle 3 — Mindestmasse einer Teilprobe, bei der Selen zu einer Mineralstoff-Vormischung hinzugefügt wurde

d (mm)/FSE (erwartete RSD)	Mindestprobenmasse (g)				
	20 %	15 %	10 %	5 %	2 %
0,1	1	2	4	13	49
0,2	7	12	24	55	89
0,5	55	68	83	95	99
1	91	95	97	99	100