ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 27085— 2012

КОРМА ДЛЯ ЖИВОТНЫХ

Определение содержания кальция, натрия, фосфора, магния, калия, железа, цинка, меди, марганца, кобальта, молибдена, мышьяка, свинца и кадмия методом ИСП-АЭС

ISO 27085:2009
Animal feeding stuffs — Determination of calcium, sodium, phosphorus, magnesium, potassium, iron, zinc, copper, manganese, cobalt, molybdenum, arsenic, lead and cadmium by ICP-AES
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (ОАО «ВНИИС») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 004 «Комбикорма, белково-витаминно-минеральные концентраты, премиксы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1694-ст

4 Настоящий стандарт является идентичным международному стандарту ИСО 27085:2009 «Корма для животных. Определение кальция, натрия, фосфора, магния, калия, железа, цинка, меди, марганца, кобальта, молибдена, мышьяка, свинца и кадмия методом ICP-AES» (ISO 27085:2009 «Animal feeding stuffs — Determination of calcium, sodium, phosphorus, magnesium, potassium, iron, zinc, copper, manganese, cobalt, molybdenum, arsenic, lead and cadmium by ICP-AES»).

В настоящем стандарте символ «ρ» (в пункте 5.9 и далее по тексту) заменен на символ «*c*» в соответствии с терминологией, принятой в Российской Федерации.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 1
4 Сущность метода . . . 2
5 Реактивы . . . 2
6 Оборудование . . . 4
7 Отбор проб . . . 4
8 Приготовление пробы для анализа . . . 4
9 Проведение испытания . . . 5
10 Расчет и обработка результатов . . . 8
11 Прецизионность . . . 11
12 Протокол испытаний . . . 14
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных испытаний . . . 15
Приложение В (справочное) Замечания по технике обнаружения, помехам и количественному определению . . . 23
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) . . . 25
Библиография . . . 26

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОРМА ДЛЯ ЖИВОТНЫХ

Определение содержания кальция, натрия, фосфора, магния, калия, железа, цинка, меди, марганца, кобальта, молибдена, мышьяка, свинца и кадмия методом ИСП-АЭС

Animal feeding stuffs.
Determination of calcium, sodium, phosphorus, magnesium, potassium, iron, zinc, copper, manganese, cobalt, molybdenum, arsenic, lead and cadmium by ICP-AES

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) для определения:

a) макроэлементов: кальция, натрия, фосфора, магния и калия и микроэлементов: железа, цинка, меди, марганца, кобальта и молибдена в кормах для животных;

b) токсичных элементов: мышьяка, свинца и кадмия в минеральном сырье, премиксах и кормовых смесях.

Предел обнаружения метода для каждого элемента зависит от матрицы пробы, а также от измерительного прибора. Метод не применяется для определения низких концентраций элементов. Предел количественного определения составляет 3 мг/кг или ниже.

Примечание — Данный метод может также использоваться для определения элементов в продуктах с высоким их содержанием (> 5 % по массе), хотя для этой цели существуют другие более точные аналитические методы.

2 Нормативные ссылки

Нижеследующие документы являются обязательными для применения данного стандарта. Для датированных ссылок действительно только указанное издание. В случае недатированных ссылок используется последняя редакция документа, на который дается ссылка (включая все изменения).

ISO 3696, Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний (ISO 3696 Water for analytical laboratory use. Specification and test methods)

ISO 6498, Корма для животных. Руководящие указания по приготовлению проб для испытания (ISO 6498 Animal feeding stuffs. Guidelines for sample preparation)[1)]

3 Термины и определения

В настоящем стандарте используются следующие термины и определения.

3.1 **предел обнаружения (limit of detection, LOD)** (корма для животных): Наименьшее измеренное содержание, по которому можно судить о присутствии анализируемого вещества (аналита) с достаточной статистической определенностью

[1)] В настоящее время действует ИСО 6498:2012 «Корма для животных. Руководящие указания по приготовлению проб для испытания»

Издание официальное

Примечание — Предел обнаружения численно равен трехкратному стандартному отклонению среднего значения холостых определений ($n \geq 10$, где n — число измерений), выполненных в условиях воспроизводимости.

3.2 **предел количественного определения (limit of quantification, LOQ)** (корма для животных): Наименьшее содержание анализируемого вещества, которое можно измерить с достаточной статистической определенностью

Примечание — Если правильность и прецизионность постоянны в диапазоне концентраций вокруг предела обнаружения, то предел количественного определения будет численно равен 10-кратному стандартному отклонению среднего значения холостых определений ($n > 10$, где n — число измерений), выполненных в условиях воспроизводимости.

3.3 **кормовая добавка (feed additive)**: Вещество или препарат, используемый в пище животных для: a) благоприятного влияния на характеристики материалов кормов или комбикормов для животных или продукты животного происхождения; b) удовлетворения потребности животных в пище или улучшения продукции животноводства, в частности, посредством влияния на желудочно-кишечную флору или перевариваемость кормов; c) ввода питательных элементов, способствующих достижению конкретных задач питания или удовлетворению конкретных потребностей животных в питании в определенное время; d) предотвращения или сокращения вредного воздействия экскрементов животных или улучшения окружающего животного мира.

Примечание — Взято из Директивы Совета 96/51/EC [3].

3.4 **корма, корма для животных (feedingstuff, animal feeding stuff)**: Продукция растительного или животного происхождения, в натуральном состоянии, свежая или консервированная, и продукты, произведенные из нее путем промышленной обработки с применением органических и неорганических веществ, используемых по отдельности или в смесях, с содержанием добавок или без добавок, для перорального кормления животных.

Примечание — Взято из Директивы Совета 2002/32/EC [4].

4 Сущность метода

Для определения макроэлементов кальция, натрия, фосфора, магния и калия и микроэлементов железа, цинка, меди, марганца, кобальта и молибдена навеску пробы озоляют и растворяют в соляной кислоте (в случае органических кормов) или проводят мокрое озоление соляной кислотой (в случае неорганических соединений).

Для определения токсичных элементов мышьяка, кадмия и свинца проводят мокрое озоление навески пробы азотной кислотой.

Концентрацию железа, цинка, меди, марганца, кобальта и молибдена определяют методом ИСП-АЭС, используя внешнюю градуировку или метод стандартных добавок.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Применение настоящего стандарта может включать использование опасных веществ, операций и оборудования. Настоящий стандарт не ставит цели рассматривать все проблемы безопасности, связанные с его использованием. Пользователь настоящего стандарта сам несет ответственность за установление правил безопасности и охраны здоровья и определение применимости регламентных ограничений до его использования.

5 Реактивы

5.1 Общие положения

Используют реактивы только признанной аналитической чистоты и воду, соответствующую классу 2 по ISO 3696.

5.2 Азотная кислота концентрированная, не менее 65 % (по массе), имеющая плотность приблизительно $\rho(HNO_3) = 1{,}42$ г/см^3.

5.3 Раствор азотной кислоты 50 % (по объему), приготовленный путем смешивания 1 объема азотной кислоты (5.2) с 1 объемом воды.

5.4 Раствор азотной кислоты 5 % (по объему), приготовленный путем добавления с помощью пипетки 160 см³ раствора азотной кислоты (5.3) в мерную колбу вместимостью 1000 см³ (6.7) и доведения до метки водой.

5.5 Раствор азотной кислоты 2 % (по объему), приготовленный путем добавления с помощью пипетки 20 см³ азотной кислоты (5.2) в мерную колбу вместимостью 1000 см³ (6.7) и доведения до метки водой.

5.6 Соляная кислота концентрированная, не менее 30 % (по массе), имеющая плотность приблизительно ρ(HCl) = 1,15 г/см³.

5.7 Раствор соляной кислоты 50 % (по объему), приготовленный путем смешивания 1 объема соляной кислоты (5.6) с 1 объемом воды.

5.8 Раствор соляной кислоты 1 % (по объему), приготовленный путем добавления с помощью пипетки 60 см³ раствора соляной кислоты (5.7) в мерную колбу вместимостью 1000 см³ (6.7) и доведения до метки водой.

5.9 Эталонные растворы элементов Ca, Na, P, Mg, K, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo, Cd, Pb, As, c = 1000 мг/дм³.

Пользователь должен выбрать подходящий эталонный раствор. Эталонные растворы с одним определяемым элементом и эталонные растворы нескольких элементов с учетом требований в отношении используемой кислоты и техники приготовления имеются в продаже. Рекомендуется использовать только сертифицированные эталонные растворы.

Эталонные растворы необходимо заменять после года хранения, если нет иных указаний.

Допускается также использование эталонных растворов элементов с концентрацией, отличной от 1000 мг/дм³.

5.10 Стандартные растворы

5.10.1 Общие положения

В зависимости от области применения могут потребоваться различные многоэлементные стандартные растворы. Как правило, при комбинировании многоэлементных стандартных растворов необходимо учитывать их химическую совместимость и возможный гидролиз компонентов. Примеры, приведенные в 5.10.2–5.10.4 также учитывают диапазон измерения различных приборов ИСП-АЭС и ожидаемую концентрацию элемента в кормах для животных.

Многоэлементные стандартные растворы считаются стабильными в течение нескольких месяцев при хранении в темном месте (необходимо соблюдать дату истечения срока годности, установленную изготовителем).

Можно использовать другие комбинации элементов при различных концентрациях, при условии, что эталонные растворы элементов (5.9) разбавляют одной и той же кислотой в одной и той же концентрации относительно кислоты в анализируемом растворе, чтобы приготовить серию стандартов, охватывающих концентрации элементов, которые подлежат определению.

5.10.2 Многоэлементный стандартный раствор. Макроэлементы в HCl (5.8), c(Ca, Na, P, Mg, K) = = 40 мг/дм³

Пипеткой переносят 40,0 см³ эталонного раствора каждого элемента (Ca, Na, P, Mg, K) (5.9) в мерную колбу вместимостью 1000 см³ (6.7). Добавляют 60 см³ раствора соляной кислоты (5.7). Доводят до метки водой и переносят в емкость, подходящую для хранения.

5.10.3 Многоэлементный стандартный раствор. Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo в HCl (5.8), c(Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo) = 50 мг/дм³

Пипеткой переносят 50,0 см³ эталонного раствора каждого элемента (Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo) (5.9) в мерную колбу вместимостью 1000 см³ (6.7). Добавляют 60 см³ раствора соляной кислоты (5.7). Доводят до метки водой и переносят в емкость, подходящую для хранения.

5.10.4 Многоэлементный стандартный раствор. Cd, Pb, As в HNO_3 (5.4), c(Cd, Pb, As) = 100 мг/дм³

Пипеткой переносят 100,0 см³ эталонного раствора каждого элемента (Cd, Pb, As) (5.9) в мерную колбу вместимостью 1000 см³ (6.7). Добавляют 160 см³ раствора азотной кислоты (5.3). Доводят до метки водой и переносят в емкость, подходящую для хранения.

6 Оборудование

Обычное лабораторное оборудование и, в частности, приведенное ниже.

6.1 Лабораторные измельчители

6.1.1 Лабораторные измельчители, обеспечивающие измельчение частиц до размера не более 1 мм, например, мельница с ножевым барабаном или аналогичное устройство.

6.1.2 Лабораторные измельчители, обеспечивающие измельчение частиц до размера не более 0,1 мм, например, шаровая мельница или аналогичное устройство.

6.1.3 Ступка и пестик, без загрязнения.

6.2 Аналитические весы, обеспечивающие взвешивание с точностью до 1 мг.

6.3 Электронагревательная плитка с контролем температуры.

6.4 Тигли для озоления платиновые, кварцевые или фарфоровые.

6.5 Электрическая муфельная печь, обеспечивающая поддержание температуры на уровне 450 °С ± 20 °С.

Необходимо осуществлять проверку реальной температуры в печи, поскольку эта температура может существенно отличаться от установленного значения.

6.6 Химические стаканы вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$.

6.7 Мерные колбы с одной меткой вместимостью 100 $см^3$, 500 $см^3$, 1000 $см^3$.

6.8 Спектрометр ИСП-АЭС

Минимальным требованием к прибору является радиальная плазма; осевая плазма также приемлема. Поправка на фон при необходимости также должна выполняться. Установочные параметры рабочих условий (например, высота наблюдения, газовые потоки, радиочастотная мощность или мощность плазмы, скорость ввода пробы, время интегрирования, число параллельных проб) должны быть оптимизированы в соответствии с инструкциями изготовителя.

6.9 Оборудование для сублимационной сушки, для сублимационной сушки жидких кормов для животных.

7 Отбор проб

Отбор проб не входит в метод, устанавливаемый настоящим стандартом. Рекомендуемый метод отбора проб приводится в ISO 6497[1)] [2].

Важно, чтобы лаборатория получила пробу, которая является в полной мере репрезентативной и которая не претерпела повреждений или изменений в процессе транспортирования или хранения.

8 Приготовление пробы для анализа

8.1 Общие положения

Пробу для анализа готовят в соответствии с ISO 6498:

- измельчение необходимо выполнять в условиях без существенного нагревания;
- операцию рекомендуется повторять столько раз, сколько потребуется, и действовать максимально быстро, чтобы предотвратить потери компонентов (воды) или загрязнение;
- полностью измельченный продукт помещают в колбу, изготовленную, например, из полипропилена, которую можно закупорить и хранить таким образом, чтобы предотвратить изменение состава;
- перед выполнением взвешивания для анализа всю пробу необходимо тщательно перемешать для восстановления гомогенности.

8.2 Измельчаемые корма для животных

Измельчают лабораторную пробу (как правило, массой 500 г), на измельчителе (6.1.1) или в ступке до размера частиц не более 1 мм.

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 6497—2011 «Корма для животных. Отбор проб».

8.3 Жидкие корма для животных

Жидкие корма необходимо предварительно высушить в соответствии с процедурой, описанной в 8.3.1 или на сублимационной сушилке в соответствии с процедурой, описанной в 8.3.2.

8.3.1 Предварительная сушка

Сушат лабораторную пробу предварительно при температуре 70 °С ± 5 °С в течение не менее 16 ч с целью уменьшения влагосодержания. Массу пробы до и после предварительной сушки необходимо определить на аналитических весах (6.2). Измельчают предварительно высушенную пробу в соответствии с 8.2.

8.3.2 Сублимационная сушка

Лабораторную пробу сушат в соответствии с инструкциями изготовителя сублимационной сушилки (6.9). Массу пробы до и после сублимационной сушки необходимо определить на аналитических весах (6.2). Измельчают полученную после сушки пробу в соответствии с 8.2.

8.4 Минеральные корма для животных

Минеральные соединения, за исключением минеральных соединений, содержащих кристаллическую воду, например, $MgCl_2 \times 6H_2O$, необходимо измельчить на измельчителе (6.1.2) или в ступке до размера частиц не более 0,1 мм. Минеральные продукты, содержащие кристаллическую воду, измельчать не требуется.

9 Проведение испытания

9.1 Озоление

9.1.1 Выбор методики

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

Если испытуемая проба представляет собой минеральное соединение или продукт, в котором ожидается присутствие фосфатов, действуют в соответствии с 9.1.2.

Если испытуемая проба содержит органические вещества и не содержит фосфатов, давая в результате озоления нерастворимые продукты, действуют в соответствии с 9.1.3.

Если испытуемая проба содержит органические вещества и фосфаты, действуют в соответствии с 9.1.2.

9.1.1.2 Определение Cd, Pb, As в минеральном сырье

Для определения Cd, Pb и As в минеральном сырье действуют в соответствии с 9.1.4.

9.1.2 Экстракция соляной кислотой, HCl (5.8)

Берут около 1 г подготовленной испытуемой пробы с точностью до 1 мг и переносят в химический стакан вместимостью 250 см³ (6.6).

Добавляют 30 см³ раствора соляной кислоты (5.7). Добавляют 100 см³ воды.

Накрывают стакан (6.6) часовым стеклом и кипятят в течение 30 мин на электрической плитке (6.3).

Дают охладиться. Переносят жидкость в мерную колбу вместимостью 500 см³ (6.7), сполоснув стакан и часовое стекло несколько раз водой.

Охлаждают, доводят водой до метки.

После гомогенизации фильтруют через сухую складчатую фильтровальную бумагу в сухую колбу Эрленмейера. Используют первую порцию фильтрата для промывания стеклянной посуды, эту часть фильтрата отбрасывают. Если определение не выполняют немедленно, емкость с фильтратом необходимо закупорить.

Выполняют холостой опыт только с реактивами одновременно с экстракцией пробы и по такой же методике, которая используется для анализируемых проб.

Действуют в соответствии с 9.2.

Если ожидаемая концентрация элемента ниже 100 мг/кг, выполняют рекомендации данного подраздела, но используют 6 см³ раствора соляной кислоты (5.7) и 70 см³ воды, и переносят жидкость в мерную колбу вместимостью 100 см³ (6.7).

9.1.3 Сухое озоление — HCl (5.8)

Берут навеску около 5 г приготовленной испытуемой пробы с точностью до 1 мг в тигле для озоления (6.4).

Прокаливают в печи (6.5), установленной на температуру 450 °С, пока не получится белая или серая зола (небольшое количество углерода не оказывает влияния).

Переносят золу в стакан вместимостью 250 см³ (6.6) с помощью раствора соляной кислоты (5.7) объемом 30 см³. Добавляют 100 см³ воды.

Закрывают стакан (6.6) часовым стеклом и кипятят в течение 30 мин на электрической плитке (6.3).

Дают охладиться. Переносят жидкость в мерную колбу вместимостью 500 см³ (6.7), споласкивая стакан и часовое стекло несколько раз водой.

Дают охладиться, доводят водой до метки.

После гомогенизации фильтруют через сухую складчатую фильтровальную бумагу в сухую колбу Эрленмейера. Используют первую порцию фильтрата для промывания стеклянной посуды, эту часть фильтрата отбрасывают. Если определение не выполняют немедленно, емкость с фильтратом необходимо закупорить.

Выполняют холостой опыт с одними реактивами одновременно с экстракцией пробы и по такой же методике, которая используется для анализируемых проб.

Действуют в соответствии с 9.2.

Если ожидаемая концентрация искомого элемента менее 100 мг/кг, поступают в соответствии с данным подразделом, но используют 6 см³ раствора соляной кислоты (5.7) и 70 см³ воды, и переносят жидкость в мерную колбу вместимостью 100 см³ (6.7).

9.1.4 Экстракция HNO_3 (5.4)

Берут около 2 г приготовленной испытуемой пробы с точностью до 1 мг и помещают в стакан вместимостью 250 см³ (6.6).

Добавляют 16 см³ раствора азотной кислоты (5.3). Добавляют 70 см³ воды.

Накрывают стакан (6.6) часовым стеклом и кипятят в течение 30 мин на электрической плитке (6.3).

Дают охладиться. Переносят жидкость в мерную колбу вместимостью 100 см³ (6.7), споласкивая стакан и часовое стекло несколько раз водой.

Дают охладиться, доводят водой до метки.

После гомогенизации фильтруют через сухую складчатую фильтровальную бумагу в сухую колбу Эрленмейера. Используют первую порцию фильтрата для промывания стеклянной посуды, эту часть фильтрата отбрасывают. Если определение не выполняют немедленно, емкость с фильтратом необходимо закупорить.

Выполняют холостой опыт с одними реактивами одновременно с экстракцией пробы и по такой же методике, которая используется для анализируемых проб.

Действуют в соответствии с 9.2.

9.2 Градуировка

9.2.1 Общие положения

Градуировку следует проводить как внешнюю или с помощью метода стандартных добавок, или с применением внутреннего стандарта. Важно, чтобы измерения выполнялись в линейном диапазоне прибора. Необходимо выполнить подбор матриц для градуировочных растворов, если применяется метод внешней градуировки (см. приложение В).

9.2.2 Внешняя градуировка

Градуировку выполняют с применением не менее двух градуировочных растворов, один из которых является градуировочным холостым раствором. Во всех случаях следует регулярно проверять линейность. Если линейность гарантируется, градуируют с применением не менее двух градуировочных растворов; если линейность не гарантируется, градуируют с помощью трех градуировочных растворов (В.3.2).

Выполняют указания данного подраздела, используя внутренний стандарт, например, бериллий, и дополнительную трубку на перистальтическом насосе и Y-образный соединитель (тройник). Необходимо следовать инструкциям изготовителя в отношении градуировки с применением внутреннего стандарта.

9.2.3 Метод стандартных добавок

Кривая стандартных добавок должна включать не менее двух точек, одна из которых представляет собой стандартную добавку (В.3.4). Для тех элементов, концентрация которых близка к пределу количественно-

го определения, кривая стандартных добавок должна включать не менее четырех точек, три из которых представляют собой добавки. Если используют три добавки, то самая высокая концентрация добавки должна в три-пять раз превышать концентрацию в растворе пробы.

9.2.4 Пример градуировки с помощью введения одной добавки после сухого озоления в присутствии HCl (5.8)

Пример: Определение меди в кормовой смеси при ожидаемой концентрации Cu 200 мг/кг.

9.2.4.1 Приготовление анализируемого раствора

Пипеткой отбирают 50,0 см³ фильтрата из пробы для анализа (9.1.3) в мерную колбу вместимостью 100 см³ (6.7) и доводят до метки раствором соляной кислоты (5.8).

9.2.4.2 Приготовление холостого раствора

Пипеткой отбирают 50,0 см³ фильтрата из холостой пробы (9.1.3) в мерную колбу вместимостью 100 см³ (6.7) и доводят до метки раствором соляной кислоты (5.8).

9.2.4.3 Приготовление добавки

Пипеткой отбирают 50,0 см³ фильтрата из пробы для анализа (9.1.3) в мерную колбу вместимостью 100 см³ (6.7), добавляют 2,0 см³ многоэлементного стандартного раствора Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo в HCl (5.8) (см. 5.10.3) и доводят до метки раствором соляной кислоты (5.8).

9.2.5 Пример градуировки с введением одной добавки после мокрого озоления в присутствии HCl (5.8)

Пример: Определение кальция в минеральном соединении при ожидаемой концентрации Ca 2 000 мг/кг.

9.2.5.1 Приготовление анализируемого раствора

Пипеткой отбирают 50,0 см³ фильтрата из пробы для анализа (9.1.2) в мерную колбу вместимостью 100 см³ (6.7) и доводят до метки раствором соляной кислоты (5.8).

9.2.5.2 Приготовление холостого раствора

Пипеткой отбирают 50,0 см³ фильтрата из холостой пробы (9.1.2) в мерную колбу вместимостью 100 см³ (6.7) и доводят до метки раствором соляной кислоты (5.8).

9.2.5.3 Приготовление добавки

Пипеткой отбирают 50,0 см³ фильтрата из пробы для анализа (9.1.2) в мерную колбу вместимостью 100 см³ (6.7), добавляют 10 см³ многоэлементного стандартного раствора макроэлементов в HCl (5.8) (см. 5.10.2) и доводят до метки раствором соляной кислоты (5.8).

9.2.6 Пример градуировки с введением одной добавки после мокрого озоления в присутствии азотной кислоты, HNO_3 (5.4)

Пример: Определение мышьяка в минеральном соединении при ожидаемой концентрации As 20 мг/кг.

9.2.6.1 Приготовление анализируемого раствора

Пипеткой отбирают 10,0 см³ фильтрата из пробы для анализа (9.1.4) в пробирку для ИСП.

9.2.6.2 Приготовление холостого раствора

Пипеткой отбирают 10,0 см³ фильтрата из холостой пробы (9.1.4) в пробирку для ИСП.

9.2.6.3 Приготовление добавки

Пипеткой отбирают 10,0 см³ фильтрата из пробы для анализа (9.1.4) в пробирку для ИСП. Микропипеткой отбирают 0,04 см³ многоэлементного стандартного раствора Cd, Pb, As в HNO_3 (5.4) (см. 5.10.4).

9.3 Определение

9.3.1 Общие положения

Перед началом измерений с использованием системы ИСП-АЭС необходимо установить аналитические линии, избирательность, пределы качественного и количественного определения, прецизионность, линейный рабочий диапазон и помехи.

9.3.2 Определение методом ИСП-АЭС

В таблице 1 представлены соответствующие аналитические линии и возможные помехи для определения методом ИСП-АЭС. Можно также использовать другие длины волн, чем те, которые установлены в таблице 1 (см. приложение В).

Таблица 1 — Выбранные длины волн испускания и помехи для определения методом ИСП-АЭС

Элемент	Длина волны испускания (нм)	Помехи
As	188,979	
	189,042	
	193,696	
	197,197	
Ca	315,887	Co
	317,933	Fe, V
	393,366	
Cd	214,438	
	226,502	
	228,802	
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	
	279,553	
	285,213	Fe
Mn	257,610	Fe, Mo, Cr
	293,306	Al, Fe
Mo	202,030	Al, Fe
	204,598	
Na	330,237	
	588,995	
	589,592	Ar
P	178,287	I
	213,618	Cu, Fe, Mo, Zn
	214,914	Cu, Al, Mg
	177,428	Cu
Pb	216,999	
	220,353	
	261,418	
Zn	206,200	
	213,856	P

9.3.2.1 Метод внешней градуировки

Вводят в плазму по отдельности холостой раствор (9.1), градуировочные растворы (9.2.1) и анализируемый раствор (9.1) в порядке возрастания концентрации и измеряют эмиссию определяемого элемента. Каждое значение следует определять из не менее трех отдельных измерений. Усредняют значения, попавшие в диапазон приемлемости. После каждого измерения вводят в плазму раствор азотной кислоты (5.5).

9.3.2.2 Метод стандартных добавок

Вводят в плазму по отдельности холостой раствор (9.2.4.2, 9.2.5.2 или 9.2.6.2), анализируемый раствор (9.2.4.1, 9.2.5.1 или 9.2.6.1), и растворы с добавками (9.2.4.3, 9.2.5.3 или 9.2.6.3) в порядке возрастания концентрации и измеряют эмиссию определяемого элемента. Выполняют не менее двух параллельных опытов. Усредняют значения, попавшие в диапазон приемлемости. После каждого измерения вводят в плазму раствор азотной кислоты (5.5).

10 Расчет и обработка результатов

Примечание — Чистый сигнал определяется как число единичных импульсов счета при выбранной длине волны с поправкой на фон.

10.1 Внешняя градуировка

Для линейной градуировочной кривой, построенной с одним градуировочным холостым раствором и одним градуировочным раствором, градуировочную функцию можно описать следующим образом:

$$S_{st} = c_{st} b + a, \tag{1}$$

где S_{st} — чистый сигнал градуировочного раствора;

c_{st} — концентрация элемента в градуировочном растворе, в миллиграммах на кубический дециметр.

Рассчитывают концентрацию элементов c_f, в миллиграммах на кубический дециметр, в фильтрате анализируемой пробы, используя угловой коэффициент b и отсекаемый отрезок a, найденные в уравнении (1) следующим образом:

$$c_f = \frac{S_f - a}{b}, \tag{2}$$

где S_f — чистый сигнал анализируемого раствора.

10.2 Метод стандартных добавок с одной добавкой

В самом простом случае стандартных добавок, где делается только одна добавка, концентрация элемента c_f, в миллиграммах на кубический дециметр, в фильтрате анализируемой пробы определяется следующим образом:

$$c_f = \frac{S_0 V_a c_a}{(S_1 - S_0) V_f}, \tag{3}$$

где c_a — концентрация элемента в стандартном растворе, в миллиграммах на кубический дециметр;

V_a — объем добавленного стандартного раствора, в миллиграммах на кубический дециметр;

V_f — объем фильтрата анализируемой пробы, использованный для приготовления анализируемого раствора, в кубических дециметрах;

S_0 — чистый сигнал анализируемого раствора;

S_1 — чистый сигнал после добавления.

10.3 Метод стандартных добавок с несколькими добавками

В случае нескольких стандартных добавок необходимо использовать метод регрессии на линейной модели переменной y как функции переменной x, чтобы определить концентрацию элемента в анализируемом растворе. Обычно эту модель можно записать как:

$$y_i = a + b x_i. \tag{4}$$

В данном конкретном случае трех стандартных добавок,

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

$$x_i = c_a V_i \text{ (для } i = 0, 1, 2, 3), \tag{6}$$

где c_a — концентрация элемента в стандартном растворе, в миллиграммах на кубический дециметр;

V_i — различные объемы добавленного стандартного раствора, в кубических дециметрах;

S_i — чистые сигналы после внесения различных добавок.

Значения a и b в этом случае можно рассчитать следующим образом:

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

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

где n — число измеренных растворов ($n = 4$ в случае трех стандартных добавок).

Концентрация элемента в фильтрате анализируемой пробы c_i, в миллиграммах на кубический дециметр, в этом случае можно найти из уравнения:

$$c_i = \frac{a}{b\,V_i}, \quad (9)$$

где V_i — объем фильтрата анализируемой пробы, используемый для приготовления анализируемого раствора, в кубических дециметрах.

10.4 Расчет содержания элемента в пробе

Содержание элемента в пробе или массовая доля элемента w_{elem}, выраженная в миллиграммах элемента на килограмм кормов, определяется по уравнению:

$$W_{elem} = \frac{(c_i - c_{bl})}{m} V_t, \quad (10)$$

где c_i — концентрация элемента в фильтрате пробы для анализа, в миллиграммах на кубический дециметр, определенная по уравнениям (2), (3) или (9);

c_{bl} — концентрация элемента в холостом растворе, в миллиграммах на кубический дециметр;

m — масса пробы, взятой для экстракции, с поправкой на содержание воды, в килограммах;

V_t — общий объем экстракта (фильтрата анализируемой пробы), в кубических дециметрах.

Если пробу разбавляли, необходимо учесть коэффициент разбавления.

Если проба подвергалась предварительной или сублимационной сушке (8.3), выполняют повторный расчет результата на новую массу пробы с учетом потери влаги в процессе предварительной или сублимационной сушки.

Результат определения выражают как процент по массе для макроэлементов Ca, Na, P, Mg и K и миллиграммах на килограмм для микроэлементов Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Mo и для токсичных элементов As, Cd, Pb.

10.5 Пример расчета после введения одной добавки

Применение метода стандартных добавок при определении содержания меди (см. 9.2.4) привело к значениям 76057 импульсов счета, 152440 импульсов счета, 0,050 дм^3, 0,002 дм^3 и 50,00 мг/дм^3 для S_0, S_1, V_0, V_s, и c_s, соответственно. В результате концентрация c_i по уравнению (3) составляет 1,99 мг/дм^3.

С учетом того, что масса пробы m, взятой для экстракции, составляет 0,005 кг, а общий объем V_t, экстракта — 0,500 дм^3, содержание меди в пробе или массовую долю меди w_{Cu} можно рассчитать по уравнению (10), получив значение 199 мг/кг. В этом случае концентрация элемента в холостом растворе считается равной нулю.

11 Прецизионность

11.1 Межлабораторные испытания

В 2004 и 2005 гг. были проведены два межлабораторных испытания. Результаты межлабораторных испытаний, касающиеся прецизионности рассматриваемого метода, приведены в приложении А. Значения, полученные на основе этих испытаний, могут быть неприменимы к диапазонам концентраций и матрицам, отличных от рассматриваемых.

11.2 Повторяемость

Абсолютная разность между двумя независимыми единичными результатами, полученными одним и тем же методом, на идентичном испытуемом материале, в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором, использующим одно и то же оборудование, в течение короткого промежутка времени, должна не более чем в 5 % случаев превышать пределы повторяемости, *r*, приведенные в таблице 2 (макроэлементы Ca, Na, Mg, P, K), в таблице 3 (микроэлементы Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo) и в таблице 4 (As, Pb, Cd).

11.3 Воспроизводимость

Абсолютная разность между двумя единичными результатами, полученными одним и тем же методом, на идентичном испытуемом материале, в разных лабораториях разными операторами, использующими разное оборудование, должна не более чем в 5 % случаев превышать пределы воспроизводимости, *R*, приведенные в таблице 2 (макроэлементы Ca, Na, Mg, P, K), в таблице 3 (микроэлементы Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo) и таблице 4 (As, Pb, Cd).

Таблица 2 — Показатели прецизионности — Ca, Na, Mg, P, K

Пробы	Ca		
	Среднее, $\bar{w}_{Ca}$ (%)	*r* (%)	*R* (%)
Корм для свиней[1]	1,09	0,07	0,15
Корм для овец[1]	1,00	0,05	0,16
Фосфорит[1]	10,78	0,47	1,34
Минеральный премикс[1]	21,78	1,25	2,58
Минеральная смесь[1]	2,43	0,17	0,56
Минеральная смесь[2]	14,6	0,7	2,9
Пробы	Na		
	Среднее, $\bar{w}_{Na}$ (%)	*r* (%)	*R* (%)
Корм для свиней[1]	0,17	0,02	0,04
Корм для овец[1]	0,40	0,04	0,08
Фосфорит[1]	0,11	0,02	0,04
Минеральный премикс[1]	6,56	0,42	0,75
Минеральная смесь[2]	11,5	0,9	2,9
Пробы	Mg		
	Среднее, $\bar{w}_{Mg}$ (%)	*r* (%)	*R* (%)
Корм для свиней[1]	0,21	0,02	0,05
Корм для овец[1]	0,38	0,02	0,07
Фосфорит[1]	11,12	0,66	1,73
Минеральный премикс[1]	0,36	0,03	0,06
Минеральная смесь[1]	10,31	0,50	1,03

Окончание таблицы 2

Пробы	P		
	Среднее, $\bar{m}_P$ (%)	r (%)	R (%)
Корм для свиней[1]	0,49	0,03	0,09
Корм для овец[1]	0,50	0,03	0,08
Фосфорит[1]	19,48	0,84	1,67
Минеральная смесь[1]	0,023	0,01	0,01
Минеральная смесь[2]	4,07	0,17	0,60
Пробы	K		
	Среднее, $\bar{m}_K$ (%)	r (%)	R (%)
Корм для свиней[1]	0,93	0,08	0,26
Корм для овец[1]	1,18	0,06	0,27
Фосфорит[1]	0,076	0,01	0,02
Минеральный премикс[1]	0,13	0,02	0,06
Минеральная смесь[2]	0,04	0,01	0,03

[1] Испытание по круговой схеме 1.
[2] Испытание по круговой схеме 2.

Таблица 3 — Показатели прецизионности — Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo

Пробы	Fe		
	Среднее, $\bar{m}_{Fe}$ (мг/кг)	r (мг/кг)	R (мг/кг)
Корм для свиней[1]	293	26	81
Корм для овец[1]	407	36	95
Фосфорит[1]	2 629	194	380
Минеральный премикс[1]	5 561	752	1 601
Минеральная смесь[1]	8 182	544	1 241
Минеральная смесь[2]	3 215	240	837
Пробы	Mn		
	Среднее, $\bar{m}_{Mn}$ (мг/кг)	r (мг/кг)	R (мг/кг)
Корм для свиней[1]	127	15	25
Корм для овец[1]	92,8	12	16
Фосфорит[1]	135	11	19
Минеральный премикс[1]	3 527	620	952
Минеральная смесь[1]	215	34	94
Минеральная смесь[2]	2 188	117	490

Окончание таблицы 3

Пробы	Cu		
	Среднее, $\bar{m}_{Cu}$ (мг/кг)	r (мг/кг)	R (мг/кг)
Корм для свиней[1]	166	18	41
Корм для овец[1]	13,8	2,4	3,1
Фосфорит[1]	11,1	1,3	3,9
Минеральный премикс[1]	514	41	124
Минеральная смесь[1]	6,8	1,5	4,3
Минеральная смесь[2]	775	252	304
Пробы	Zn		
	Среднее, $\bar{w}_{Zn}$ (мг/кг)	r (мг/кг)	R (мг/кг)
Корм для свиней[1]	169	16	34
Корм для овец[1]	119	17	29
Фосфорит[1]	181	11	25
Минеральный премикс[1]	3 574	334	735
Минеральная смесь[1]	27,4	6,6	15
Минеральная смесь[2]	3 626	183	827
Пробы	Co		
	Среднее, $\bar{w}_{Co}$ (мг/кг)	r (мг/кг)	R (мг/кг)
Корм для свиней[1]	0,75	0,25	0,52
Корм для овец[1]	1,13	0,27	0,57
Фосфорит[1]	1,07	0,14	0,80
Минеральный премикс[1]	35,0	6,3	23,9
Минеральный премикс[2]	19 942	1 661	6 849
Минеральная смесь[1]	3,34	0,80	1,43
Пробы	Mo		
	Среднее, $\bar{w}_{Mo}$ (мг/кг)	r (мг/кг)	R (мг/кг)
Корм для свиней[1]	1,09	0,40	0,75
Корм для овец[1]	1,21	0,18	1,09
Фосфорит[1]	2,30	0,54	1,33
Минеральный премикс[1]	1,06	0,46	0,75
Минеральный премикс[2]	16 672	1 448	5 283

[1] Испытание по круговой схеме 1.
[2] Испытание по круговой схеме 2.

Таблица 4 — Показатели прецизионности — As, Pb, Cd

Пробы	As		
	Среднее, $\bar{w}_{As}$ (мг/кг)	r (мг/кг)	R (мг/кг)
Фосфорит[2)]	4,56	0,58	1,54
MgO[2)]	6,04	1,23	3,18
$CaCO_3$[2)]	7,92	2,04	4,88
Бентонит[2)]	10,3	1,03	3,76
Минеральная смесь[2)]	3,44	0,41	1,36
Пробы	Pb		
	Среднее, $\bar{w}_{Pb}$ (мг/кг)	r (мг/кг)	R (мг/кг)
Фосфорит[2)]	4,93	0,76	2,61
MgO[2)]	4,88	1,27	2,93
$CaCO_3$[2)]	38,7	2,03	6,34
Бентонит[2)]	6,26	1,41	3,55
Минеральная смесь[2)]	1,86	0,36	0,72
Пробы	Cd		
	Среднее, $\bar{w}_{Cd}$ (мг/кг)	r (мг/кг)	R (мг/кг)
Фосфорит[1)]	4,78	0,32	2,35
Фосфорит[2)]	5,15	0,44	1,83

[1)] Испытание по круговой схеме 1.
[2)] Испытание по круговой схеме 2.

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен включать следующую информацию:

a) использованный метод испытания, со ссылкой на настоящий стандарт,

b) все сведения, необходимые для полной идентификации пробы;

c) все особенности, наблюдаемые в процессе испытания;

d) все подробности проведения испытаний, не установленные в настоящем стандарте, или считающиеся необязательными, наряду с описанием всех случайностей, которые могли повлиять на результаты;

e) результаты, полученные в процессе определения, выраженные как массовая доля w_{elem}, в миллиграммах на килограмм кормов для животных или в процентах по массе для макроэлементов.

Приложение А
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Два межлабораторных испытания были выполнены в 2004 г. (испытание по круговой схеме 1) и в 2005 г. (испытание по круговой схеме 2) при участии 30 лабораторий и с использованием 11 различных видов кормов для животных, включая полноценный корм (комбикорм) для свиней, полноценный корм для овец, два различных фосфорита (1 и 2), две различные минеральные смеси (1 и 2), и два различных минеральных премикса (1 и 2), $CaCO_3$, $CuSO_4$, MgO и бентонит. Пробы были гомогенизированы централизованно и разосланы участникам испытаний. Результаты выполненных испытаний сведены в таблицы А.1, А.2 и А.3. Повторяемость и воспроизводимость были рассчитаны в соответствии с ISO 5725-1 [1]. Элемент кадмий анализировали во всех пробах. Однако содержание кадмия во всех образцах, за исключением фосфоритов (1 и 2), было ниже предела количественного определения для данного метода. Следовательно, статистические данные по кадмию имеются только для фосфоритов.

Таблица А.1 — Статистические результаты межлабораторных испытаний — Ca, Na, Mg, P, K

Параметр	Ca					
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Число лабораторий	12	12	12	12	12	12
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	10	12	11	12	12	12
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	2	0	1	0	0	0
Среднее значение, $\bar{w}_{Ca}$ (%)	1,09	1,00	10,78	21,78	2,43	14,6
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (%)	0,026	0,017	0,17	0,45	0,062	0,25
Предел повторяемости, r (%)	0,07	0,05	0,47	1,25	0,17	0,7
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (%)	0,055	0,058	0,48	0,92	0,20	1,03
Предел воспроизводимости, R (%)	0,15	0,16	1,34	2,58	0,56	2,9
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,3	1,5	1,6	1,7	2,3	2,7

Параметр	Na				
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Число лабораторий	12	12	13	12	12
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	12	12	12	11	10
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	0	0	1	1	2
Среднее значение, $\bar{w}_{Na}$ (%)	0,17	0,40	0,11	6,56	11,5

Продолжение таблицы А.1

Параметр	Na				
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (%)	0,008	0,013	0,008	0,15	0,34
Предел повторяемости, r (%)	0,02	0,04	0,02	0,42	0,9
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (%)	0,013	0,029	0,013	0,27	0,88
Предел воспроизводимости, R (%)	0,04	0,08	0,04	0,75	2,5
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,5	1,6	2,0	1,4	2,8
Параметр	Mg				
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Число лабораторий	12	12	13	11	13
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	11	12	13	9	11
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	1	0	0	2	2
Среднее значение, $\bar{w}_{Mg}$ (%)	0,21	0,38	11,1	0,36	10,31
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (%)	0,008	0,009	0,23	0,012	0,18
Предел повторяемости, r (%)	0,02	0,02	0,66	0,03	0,50
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (%)	0,016	0,024	0,62	0,021	0,37
Предел воспроизводимости, R (%)	0,05	0,07	1,73	0,06	1,03
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,5	1,4	2,0	1,2	1,3
Параметр	P				
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Число лабораторий	12	12	12	12	12
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	11	12	12	10	12
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	1	0	0	2	0
Среднее значение, $\bar{w}_P$ (%)	0,49	0,50	19,48	0,023	4,07

Окончание таблицы А.1

Параметр	P				
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (%)	0,009	0,010	0,30	0,003	0,06
Предел повторяемости, r (%)	0,03	0,03	0,84	0,01	0,17
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (%)	0,032	0,027	0,60	0,004	0,21
Предел воспроизводимости, R (%)	0,09	0,08	1,67	0,01	0,60
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,5	1,2	1,2	2,5	1,6
Параметр	K				
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Число лабораторий	12	12	12	12	12
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	12	12	11	12	11
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	0	0	1	0	1
Среднее значение, $\bar{w}_K$ (%)	0,93	1,18	0,076	0,13	0,04
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (%)	0,027	0,02	0,003	0,009	0,004
Предел повторяемости, r (%)	0,08	0,06	0,01	0,02	0,01
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (%)	0,092	0,10	0,009	0,02	0,01
Предел воспроизводимости, R (%)	0,26	0,27	0,02	0,06	0,03
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	2,4	2,1	1,9	2,9	3,6

Таблица А.2 — Статистические результаты межлабораторных испытаний — Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Mo

Параметр	Fe					
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Число лабораторий	11	12	12	12	13	12
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	11	12	11	11	13	12
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	0	0	1	1	0	0
Среднее значение, $\bar{w}_{Fe}$ (мг/кг)	293	407	2 629	5 561	8 182	3 215
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (%)	9	13	69	269	194	86
Предел повторяемости, r (мг/кг)	26	36	194	752	544	240
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (мг/кг)	29	34	136	572	443	299
Предел воспроизводимости, R (мг/кг)	81	95	380	1 601	1 241	837
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,5	1,3	1,1	2,4	1,3	2,0
Параметр	Mn					
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Число лабораторий	12	12	12	12	13	12
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	12	11	11	11	13	12
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	0	1	1	1	0	0
Среднее значение, $\bar{w}_{Mn}$ (мг/кг)	127	92,8	135	3 527	215	2 188
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (%)	5	4	4	221	12	42
Предел повторяемости, r (мг/кг)	15	12	11	620	34	117
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (мг/кг)	9	6	7	340	34	175
Предел воспроизводимости, R (мг/кг)	25	16	19	952	94	490
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	0,9	0,8	0,7	2,1	2,2	1,6

Продолжение таблицы А.2

Параметр	Cu					
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Число лабораторий	11	11	11	12	11	12
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	11	10	10	11	11	11
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	0	1	1	1	0	1
Среднее значение, $\overline{w}_{Cu}$ (мг/кг)	166	13,8	11,1	514	6,83	775
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (мг/кг)	6,4	0,85	0,48	15	0,55	90
Предел повторяемости, r (мг/кг)	18	2,4	1,3	41	2,5	252
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (мг/кг)	15	1,1	1,4	44	1,5	109
Предел воспроизводимости, R (мг/кг)	41	3,1	3,9	124	4,3	304
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,2	0,7	1,1	1,4	1,9	2,4
Параметр	Zn					
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральная смесь	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Число лабораторий	12	12	12	12	13	12
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	11	12	11	12	13	12
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	1	0	1	0	0	0
Среднее значение, $\overline{w}_{Zn}$ (мг/кг)	169	119	181	3 574	27,4	3 826
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (мг/кг)	5,9	6,2	3,9	119	2,4	65
Предел повторяемости, r (мг/кг)	16	17	11	334	6,6	183
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (мг/кг)	12	10	9,1	263	5,3	295
Предел воспроизводимости, R (мг/кг)	34	29	25	735	15	827
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,0	1,1	0,7	1,6	2,0	1,7

Окончание таблицы А.2

Параметр	Co					
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральный премикс	Минеральная смесь
	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(1)
Число лабораторий	8	10	6	10	12	10
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	8	10	6	10	12	10
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	0	0	0	0	0	0
Среднее значение, $\bar{w}_{Co}$ (мг/кг)	0,75	1,13	1,07	35,0	19 942	3,34
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (мг/кг)	0,09	0,10	0,05	2,3	593	0,28
Предел повторяемости, r (мг/кг)	0,25	0,27	0,14	6,3	1 661	0,80
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (мг/кг)	0,19	0,20	0,28	8,5	2 446	0,51
Предел воспроизводимости, R (мг/кг)	0,52	0,57	0,80	23,9	6 849	1,43
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,5	1,1	1,7	2,6	3,4	1,1

Параметр	Mo				
	Корм для свиней	Корм для овец	Фосфорит	Минеральный премикс	Минеральный премикс
	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)
Число лабораторий	7	8	6	8	11
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	7	8	6	6	11
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	0	0	0	2	0
Среднее значение, $\bar{w}_{Mo}$ (мг/кг)	1,09	1,21	2,30	1,06	16 672
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (мг/кг)	0,14	0,07	0,19	0,17	517
Предел повторяемости, r (мг/кг)	0,40	0,18	0,54	0,46	1 448
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (мг/кг)	0,27	0,39	0,47	0,27	1 887
Предел воспроизводимости, R (мг/кг)	0,75	1,09	1,33	0,75	5 283
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,5	2,1	1,5	1,6	3,1

Таблица А.3 — Статистические результаты межлабораторных испытаний — As, Pb, Cd

Параметр	As				
	Фосфорит	MgO	$CaCO_3$	Бентонит	Минеральная смесь
	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
Число лабораторий	11	11	10	11	8
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	10	9	10	10	7
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	1	2	0	1	1
Среднее значение, $\bar{w}_{As}$ (мг/кг)	4,56	6,04	7,92	10,3	3,44
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (мг/кг)	0,21	0,44	0,73	0,37	0,15
Предел повторяемости, r (мг/кг)	0,58	1,23	2,04	1,03	0,41
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (мг/кг)	0,55	1,14	1,74	1,34	0,49
Предел воспроизводимости, R (мг/кг)	1,54	3,18	4,88	3,76	1,36
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	0,9	1,5	1,9	1,2	1,1
Параметр	Pb				
	Фосфорит	$CaCO_3$	Бентонит	$CuSO_4$	Минеральная смесь
	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
Число лабораторий	9	10	10	9	6
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	9	9	9	8	6
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	0	1	1	1	0
Среднее значение, $\bar{w}_{Pb}$ (мг/кг)	4,93	4,88	38,7	6,26	1,86
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (мг/кг)	0,27	0,45	0,73	0,50	0,1
Предел повторяемости, r (мг/кг)	0,76	1,27	2,03	1,41	0,36
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (мг/кг)	0,93	1,05	2,3	1,3	0,3
Предел воспроизводимости, R (мг/кг)	2,61	2,93	6,34	3,55	0,72
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,5	1,7	0,6	1,7	0,9

Окончание таблицы А.3

Параметр	Cd	
	Фосфорит	Фосфорит
	(1)	(2)
Число лабораторий	9	10
Число лабораторий после исключения лабораторий с резко отклоняющимися результатами	8	10
Число лабораторий с резко отклоняющимися результатами	1	0
Среднее значение, $\bar{w}_{Cd}$ (мг/кг)	4,78	5,15
Стандартное отклонение повторяемости, s_r (мг/кг)	0,12	0,16
Предел повторяемости, r (мг/кг)	0,32	0,44
Стандартное отклонение воспроизводимости, s_R (мг/кг)	0,84	0,65
Предел воспроизводимости, R (мг/кг)	2,35	1,83
Отношение Хорвица (Horwitz), HorRat R	1,4	1,0

Приложение В
(справочное)

Замечания по технике обнаружения, помехам и количественному определению

В.1 Общие положения

Метод АЭС широко используется для количественного и качественного анализа. В данном приложении описываются некоторые явления, которые могут иметь значение для интерпретации методик настоящего стандарта. Хотя затронуты некоторые теоретические вопросы, данное приложение не претендует на роль справочника по методам спектроскопии.

В.2 Мешающие влияния

В.2.1 Общие положения

Для определения конкретного аналита в пробе обычно предпочитают наиболее интенсивные линии. В случае мешающих влияний, особенно спектральных, необходимо выбрать другую линию, даже если она менее интенсивна. Известно, что метод ИСП-АЭС сопряжен с множеством мешающих влияний, которые кратко описаны ниже.

В.2.2 Спектральные мешающие влияния

Мешающие влияния спектральной линии, там где атомные линии накладываются или не разрешаются, часто встречаются в атомной эмиссии, когда свет испускается не только рассматриваемым элементом, но и всеми другими элементами, присутствующими в пробе. Очень часто такой тип мешающих влияний можно устранить правильным выбором эмиссионной линии.

Определенным типом спектральных мешающих влияний, встречающимся в методе эмиссии, является образование полосатых спектров за счет присутствия молекулярных форм.

В.2.3 Ионизационные помехи

Ионизационные помехи вызваны присутствием легко ионизируемых элементов в матрице пробы, что приводит к смещению ионизационного равновесия аналита за счет увеличения плотности числа электронов.

Чтобы преодолеть мешающие влияния этого типа, можно использовать добавление больших количеств легко ионизируемого элемента в пробу и градуировочные растворы.

В.2.4 Физические помехи

Физические помехи вызваны различиями физических свойств растворов (пробы и градуировочных эталонов), например, вязкости, поверхностного натяжения и давления паров. Эти различия могут вызвать изменения в эффективности всасывания, распыления или атомизации.

Их можно в некоторой степени преодолеть путем применения матрицы, совпадающей с градуировочными растворами, путем разбавления или добавления относительно высоких концентраций кислоты, или посредством метода стандартных добавок.

В.3 Количественное определение и подбор матриц

В.3.1 Общие положения

Поскольку спектроскопическими методами невозможно измерить концентрации напрямую, а только с помощью преобразования сигнала эмиссии в концентрацию, градуировка неизбежна. Градуировку можно выполнить посредством градуировочной кривой или с помощью стандартных добавок.

В зависимости от разного типа помех и того факта, что большинство кормов для животных имеют сложную матрицу, необходимо выполнить своего рода подбор матриц между градуировочными растворами и анализируемым раствором, чтобы устранить матричные помехи.

Если приходится иметь дело с неизвестной пробой, более подходящим представляется определение концентрации аналита с помощью метода стандартных добавок.

В.3.2 Градуировочная кривая

Градуировочную кривую строят путем добавления возрастающих количеств подлежащего анализу вещества в раствор поддерживающей матрицы. Самым сложным для удовлетворения условием является приготовление растворов, используемых для того, чтобы градуировочная кривая была точно идентична кривым для анализа проб. Однако градуировочные кривые часто регистрируют для растворов, которые содержат только анализируемое вещество, тогда как сама проба содержит и другие вещества.

Недостаточное знание состава пробы может создать серьезные затруднения для подбора матриц. Тем не менее, если состав проб известен очень хорошо и не слишком заметно изменяется в зависимости от пробы, подбор матриц является предпочтительным по сравнению с методом стандартных добавок, особенно при многоэлементных определениях.

Часто отношение интенсивности полосы аналита к интенсивности второго элемента, добавленного в пробу (внутренний стандарт) используют для улучшения прецизионности анализа. Таким же образом некоторые вариации в возбуждении и обработке спектров можно свести к минимуму или устранить, выбрав метод применения внутреннего стандарта.

Если линейность гарантируется, достаточно двух градуировочных растворов для построения градуировочной кривой. Тем не менее, рекомендуется использовать три-пять градуировочных растворов. В любом случае линейность необходимо регулярно проверять. Рабочий диапазон необходимо выбирать таким образом, чтобы концентрация элемента в анализируемом растворе находилась в середине градуировочной кривой.

В.3.3 Подбор матриц

Для известных матриц достижение совпадения матриц для градуировочных растворов и анализируемых растворов выполняется путем добавления соответствующих количеств реактивов аналитической чистоты в градуировочные растворы для имитации матрицы анализируемого раствора.

В.3.4 Метод стандартных добавок

Метод стандартных добавок является способом измерения концентраций, хорошо подходящим, в частности, для проб с высокой, но неизвестной общей ионной силой (матрицы) или для проб с крайне изменчивыми компонентами раствора. Такой подход не требует построения градуировочной кривой. Метод стандартных добавок также используется здесь для компенсации химических и других матричных помех и влияний.

Обычно стандартные добавки представляют собой небольшой объем концентрированного раствора так, чтобы общий объем раствора и его ионная сила заметно не изменялись. Наиболее точные определения получаются, когда изменение концентрации анализируемого элемента таково, что общая его концентрация примерно удваивается.

На стандартные добавки неблагоприятно влияет нелинейность, и поэтому рекомендуется минимальное число добавок от трех до пяти. Наилучшую прецизионность можно получить путем добавления нескольких небольших порций, а не одним измерением одной добавки.

При использования этого метода условие идентичности составов сравниваемых растворов выполняется в наибольшей мере.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 3696	MOD	ГОСТ Р 52501—2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия
ИСО 6498	MOD	ГОСТ Р 51419—99 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Подготовка испытуемых проб

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- MOD — модифицированные стандарты.

Библиография

[1] ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1. General principles and definitions
Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения

[2] ISO 6497:2002 Animal feeding stuffs. Sampling
Корма для животных. Отбор проб

[3] Council Directive 96/51/EC, 1996-07-23, amending Directive 70/524/EEC concerning additives in feedingstuffs. Official J. Eur. Commun. (L235), 1996-09-17, pp. 0039—0058. Available (2009-01-12) at: gost.e-ecolog.ru texts/eur34762.doc

[4] Council Directive 2002/32/EC, 2002-05-07, on undesirable substances in animal feed. Official J. Eur. Commun. (L140), 2002-05-30, pp. 10—21. Available (2009-01-12) at: gost.e-ecolog.ru l_14020020530en00100021.pdf

УДК 636.085.1:006.034 ОКС 65.120 С19 ОКСТУ 9209

Ключевые слова: корма для животных, метод ИСП-АЭС, кальций, натрий, фосфор, магний, калий, железо, цинк, медь, марганец, кобальт, молибден, мышьяк, свинец, кадмий, предел обнаружения, предел количественного определения, сухое озоление, экстракция, градуировка, термины и определения, проведение испытания

Редактор *М.Е. Никулина*
Технический редактор *Е.В. Беспрозванная*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 22.08.2014. Подписано в печать 25.09.2014. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 3,25. Тираж 61 экз. Зак. 3770.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru