ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56372— 2015

КОМБИКОРМА, КОНЦЕНТРАТЫ И ПРЕМИКСЫ

Определение массовой доли железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт комбикормовой промышленности» (ОАО «ВНИИКП») и Обществом с ограниченной ответственностью «ЛЮМЭКС-МАРКЕТИНГ» (ООО «ЛЮМЭКС-МАРКЕТИНГ»)

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 27 марта 2015 г. № 188-ст

4 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 информационном 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.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2015

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 Сущность метода 2
4 Требования безопасности 2
5 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы 3
6 Отбор проб 3
7 Подготовка к проведению испытания 4
8 Проведение испытаний 8
9 Обработка результатов измерений 10
10 Контроль точности результатов измерений 10
Приложение А (рекомендуемое) Алгоритм приготовления градуировочных растворов 12
Приложение Б (рекомендуемое) Рекомендуемые условия определения элементов 13
Приложение В (справочное) Возможные причины загрязнения модификаторов матрицы и раствора азотной кислоты 14
Приложение Г (рекомендуемое) Проверка значимости влияния матрицы пробы 15

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМБИКОРМА, КОНЦЕНТРАТЫ И ПРЕМИКСЫ

Определение массовой доли железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Mixed feeds, concentrates and premixes. Determination of mass fraction of iron, manganese, zinc, cobalt, copper, molybdenum and selenium by atomic absorption spectroscopy method

Дата введения — 2016—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на комбикорма, концентраты и премиксы и устанавливает атомно-абсорбционный метод определения массовой доли железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией в следующих диапазонах измерений:

- железо (Fe), марганец (Mn), молибден (Mo), цинк (Zn) от 4 до 50000 включ., мг/кг;
- медь (Cu) . . . . . от 1 до 20000 включ., мг/кг;
- кобальт (Co) от 0,1 . . . . . до 1000,0 включ., мг/кг;
- селен (Se) от 0,3 . . . . . до 100,0 включ., мг/кг.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.2.007.0—75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 6552—80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 13496.9—96 Комбикорма. Методы определения металломагнитной примеси

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

Издание официальное

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26929—94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов

ГОСТ 28311—89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31484—2012 Комбикорма, белково-витаминно-минеральные концентраты, премиксы. Методы определения металломагнитной примеси

ГОСТ 31671—2012 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении

ГОСТ Р 12.1.019—2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО 6497—2011 Корма для животных. Отбор проб

ГОСТ Р 51419—99 (ИСО 6498—98) Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Подготовка испытуемых проб

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Сущность метода заключается в минерализации анализируемых проб, измерении массовых концентраций элементов в растворах полученных минерализатов с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией и в последующем вычислении массовых долей железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена с использованием установленной градуировочной характеристики.

4 Требования безопасности

4.1 При выполнении испытаний необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроприборами по ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ Р 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на используемые установки.

4.2 Работу с химическими реактивами проводят в вытяжном шкафу.

4.3 Помещение должно быть оснащено вентиляционными системами по ГОСТ 12.4.021, соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.4 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

5 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

5.1 Средства измерений и стандартные образцы

Спектрометр атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией, работающий в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм с коррекцией неселективного поглощения, укомплектованный спектральными лампами для определения железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена, селена и программным обеспечением.

Весы неавтоматического действия с пределами допускаемой абсолютной погрешности ± 0,001 г по ГОСТ Р 53228.

Колбы мерные 2(2а)-25(50, 100, 1000)-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 1(2, 3)-1(2)-2-1(2, 5, 25) по ГОСТ 29227.

Дозаторы пипеточные одноканальные переменного объема 10—100 мм^3 или 5—50 см^3, 1000—5000 мм^3 с метрологическими характеристиками согласно ГОСТ 28311.

Стандартные образцы (СО) состава раствора определяемых элементов с погрешностью аттестованного значения не более ± 1 %:

- железа массовой концентрации 1 мг/см^3;
- марганца массовой концентрации 1 мг/см^3;
- цинка массовой концентрации 1 мг/см^3;
- кобальта массовой концентрации 1 мг/см^3;
- меди массовой концентрации 1 мг/см^3;
- молибдена массовой концентрации 0,1 мг/см^3;
- селена массовой концентрации 1 мг/см^3.

Примечание — Допускается использование других средств измерений и СО с метрологическими характеристиками не хуже указанных.

5.2 Вспомогательные устройства и материалы

Установка для получения деионизованной воды или бидистиллятор, или прибор для перегонки дистиллированной воды (кварцевый или стеклянный).

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919 или колбонагреватель.

Воронки для фильтрования ВФ-1-56(75) ХС по ГОСТ 25336.

Колбы Кьельдаля 1(2)-100(250)-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания СВ-14/8 по ГОСТ 25336.

Фильтры обеззоленные «синяя лента».

Прибор (система) для минерализации под давлением, обеспечивающий поддержание давления 8 атм.

Аргон газообразный по ГОСТ 10157, высший сорт.

Колбы круглодонные КГУ-2-1-50-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Холодильник водяной обратный ХШ-1-400-29/32 по ГОСТ 25336.

Емкости из полиэтилена, полипропилена или фторопласта вместимостью 25, 50, 100, 250, 1000 см^3 с плотно завинчивающимися крышками.

5.3 Реактивы

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вода бидистиллированная или деионизованная.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, х. ч.

Перекись водорода по ГОСТ 10929, ос. ч.

Раствор нитрата палладия с массовой концентрацией палладия 10 г/дм^3.

Нитрат лантана шестиводный с содержанием основного вещества не менее 99 %.

Примечание — Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, по качеству не хуже указанных.

6 Отбор проб

Отбор проб — по ГОСТ Р ИСО 6497.

7 Подготовка к проведению испытания

7.1 Подготовка проб к испытанию

Подготовка пробы к испытанию — по ГОСТ Р 51419 со следующим дополнением. Из измельченной и гомогенизированной лабораторной пробы извлекают металломагнитную примесь по ГОСТ 13496.9 или ГОСТ 31484, кроме проб, содержащих специально внесенные компоненты, которые могут улавливаться магнитом, что приводит к заниженным результатам испытаний.

7.2 Подготовка лабораторной посуды

При проведении испытаний необходимо тщательно соблюдать чистоту лабораторной посуды.

Лабораторную посуду моют горячей водопроводной водой, затем горячим раствором азотной кислоты в соотношении 1 : 1 по объему. После посуду ополаскивают три—четыре раза бидистиллированной (деионизованной) водой.

7.3 Приготовление растворов

7.3.1 Все растворы, указанные в 7.3, готовят с использованием бидистиллированной (деионизованной) воды.

7.3.2 Приготовление раствора азотной кислоты с объемной долей 0,3 %

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 300—400 $см^3$ воды, осторожно, при перемешивании приливают 3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки водой и перемешивают.

Проверку качества раствора азотной кислоты проводят в соответствии с 7.5.3. При появлении загрязнений определяемыми элементами раствор готовят заново.

Раствор хранят в емкости из полиэтилена, полипропилена или фторопласта с плотно завинчивающейся крышкой при комнатной температуре.

Срок хранения раствора не ограничен.

7.3.3 Приготовление модификаторов матрицы

7.3.3.1 Приготовление модификатора матрицы для цинка (М1)

Модификатором матрицы для цинка является раствор ортофосфорной кислоты с объемной долей 2 %. Для его приготовления в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 30—40 $см^3$ воды, осторожно, при перемешивании, приливают 2 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки водой.

Проверку качества раствора ортофосфорной кислоты проводят в соответствии с 7.5.3. При появлении загрязнения определяемым элементом раствор готовят заново.

Раствор хранят в емкости из полиэтилена, полипропилена или фторопласта с плотно завинчивающейся крышкой при комнатной температуре.

Срок хранения раствора не ограничен.

7.3.3.2 Приготовление модификатора матрицы для селена (М2)

Модификатором матрицы для селена (М2) является раствор нитрата палладия массовой концентрации палладия 0,5 $г/дм^3$. Для его приготовления в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ помещают 1,25 $см^3$ раствора нитрата палладия массовой концентрации палладия 10 $г/дм^3$ и доводят объем водой до метки.

Проверку качества раствора нитрата палладия проводят в соответствии с 7.5.3. При появлении загрязнения определяемым элементом раствор готовят заново.

Срок хранения раствора в емкости из полиэтилена, полипропилена или фторопласта с плотно завинчивающейся крышкой в темном месте при комнатной температуре — не более 6 мес.

7.3.3.3 Приготовление модификатора матрицы для селена (М3)

Модификатором матрицы для селена (М3) является раствор нитрата палладия массовой концентрации палладия 5 $г/дм^3$. Для его приготовления в стаканчик для взвешивания помещают 1 $см^3$ раствора нитрата палладия массовой концентрации палладия 10 $г/дм^3$ и 1 $см^3$ воды и тщательно перемешивают.

Проверку качества раствора нитрата палладия проводят в соответствии с 7.5.3. При появлении загрязнения определяемым элементом раствор готовят заново.

Срок хранения раствора в темном месте при комнатной температуре — не более 6 мес.

7.3.3.4 Приготовление модификатора матрицы для селена (М4)

Модификатором матрицы для селена (М4) является раствор нитрата лантана массовой концентрации лантана 3,2 $г/дм^3$. Для его приготовления (0,500 $\pm$ 0,002) г нитрата лантана шестиводного растворяют в колбе вместимостью 50 $см^3$ небольшим количеством воды и доводят объем до метки водой.

Проверку качества раствора нитрата лантана проводят в соответствии с 7.5.3. При появлении загрязнения определяемым элементом раствор готовят заново.

Срок хранения раствора в колбе с притертой пробкой при комнатной температуре — не более 12 мес.

7.3.4 Приготовление основных растворов железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена массовой концентрации 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 стандартного образца состава раствора соответствующего элемента, доводят объем до метки раствором азотной кислоты (см. 7.3.2) и перемешивают.

В качестве рабочего раствора молибдена используют СО состава раствора молибдена с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3.

Срок хранения растворов в емкости из полиэтилена, полипропилена или фторопласта с плотно завинчивающейся крышкой при комнатной температуре — не более 3 мес.

7.3.5 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена готовят последовательным разбавлением основных растворов в соответствии с приложением А. Рекомендуемые значения массовой концентрации элементов в градуировочных растворах приведены в таблице 1.

Таблица 1

Обозначение элемента	Массовая концентрация элемента в градуировочном растворе, мкг/дм^3
Cu, Co, Mo	10
Se	20
Fe, Mn	100
Zn	1000

7.3.6 Приготовление контрольного раствора

В качестве контрольного раствора используют заново приготовленный градуировочный раствор соответствующего элемента (см. 7.3.5).

Контрольный раствор готовят ежедневно.

7.4 Требования к проведению испытаний

7.4.1 Условия проведения испытаний

При подготовке и проведении испытаний должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды . . . . . от 15 °С до 25 °С;
- относительная влажность воздуха . . . . . не более 80 %;
- атмосферное давление. . . . . от 84,0 до 106,7 кПа;
- напряжение в сети . . . . . от 198 до 242 В.

7.4.2 Требования к квалификации оператора

К выполнению испытаний и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное образование и опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе обучения и уложившегося в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля точности испытаний.

7.5 Градуировка спектрометра

7.5.1 Условия определения элементов

Условия определения элементов (температуры стадий сушки, пиролиза, атомизации и очистки, а также длительности этих стадий и расход аргона на каждой из них) устанавливают в соответствии с рекомендациями изготовителя спектрометра и в зависимости от применяемых модификаторов матрицы. Рекомендуемые условия определения элементов приведены в приложении Б.

7.5.2 Проведение отжига кюветы

Перед началом измерений градуировочных растворов и/или подготовленных проб проводят отжиг пустой графитовой кюветы. С этой целью проводят последовательные измерения при выбранных условиях определения элемента (см. 7.5.1) без ввода пробы, добиваясь при этом уровня выходного сигнала спектрометра, не превышающего уровень, установленный изготовителем спектрометра.

Отжиг проводят также в следующих случаях:

- после замены графитовой кюветы;
- при переходе от измерения одного элемента к измерению другого;
- при перерыве между измерениями более 10 мин;
- при переходе от проб с высоким содержанием определяемого элемента к пробам с более низким содержанием;
- после ввода анализируемого раствора массовой концентрации элемента, превышающей верхнюю границу диапазона используемой градуировочной характеристики.

7.5.3 Контроль качества вспомогательных растворов

Перед началом работы и при неудовлетворительных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики проверяют чистоту раствора азотной кислоты (см. 7.3.2) и модификаторов матрицы, если предполагается их использование (см. 7.3.3).

7.5.3.1 Контроль качества раствора азотной кислоты

Регистрируют выходные сигналы спектрометра от равных объемов (рекомендуется 40 мм^3) раствора азотной кислоты и градуировочного раствора определяемого элемента по таблице 1. Качество раствора азотной кислоты признают удовлетворительным, если отношение выходных сигналов спектрометра раствора азотной кислоты и градуировочного раствора не превышает 0,05.

7.5.3.2 Контроль качества модификаторов матрицы

Регистрируют выходные сигналы спектрометра от равных объемов модификатора матрицы и градуировочного раствора определяемого элемента. Объем вводимых растворов должен соответствовать объему модификатора матрицы, применяемому при анализе проб (выбирается в соответствии с рекомендациями изготовителя спектрометра). Качество модификатора матрицы признают удовлетворительным, если отношение выходных сигналов спектрометра для модификатора матрицы и градуировочного раствора не превышает 0,1.

Возможные причины загрязнения раствора азотной кислоты и модификаторов матрицы приведены в приложении В.

7.5.4 Проведение градуировки спектрометра

7.5.4.1 Общие положения

Градуировка спектрометра заключается в установлении градуировочной характеристики, которая представляет собой зависимость значений выходного сигнала спектрометра от массы элемента, введенной в графитовую кювету.

Массу элемента, введенную в графитовую кювету M, пг, вычисляют по формуле

$$M = C \cdot V, \qquad (1)$$

где C — массовая концентрация градуировочного раствора, мкг/дм^3;

V — объем градуировочного раствора, введенный в кювету, мм^3.

В графитовую кювету можно вносить различные массы элемента, используя как одинаковые объемы градуировочных растворов различной концентрации, так и переменные объемы одного и того же градуировочного раствора. В первом случае для установления градуировочной характеристики используют не менее трех градуировочных растворов с массовой концентрацией определяемого элемента в диапазоне от 0,5 $C_{гр\,т}$ до 5,0 $C_{гр\,т}$, где $C_{гр\,т}$ — массовая концентрация градуировочного раствора определяемого элемента, мкг/дм^3, указанная в таблице 1. Во втором случае используют не менее трех значений объемов градуировочного раствора в диапазоне от 5 до 40 мм^3 или в диапазоне, рекомендованном изготовителем спектрометра.

7.5.4.2 Измерение градуировочных растворов

Перед измерением градуировочных растворов измеряют выходной сигнал спектрометра для нулевой точки (масса соответствующего элемента равна нулю). За этот сигнал принимают:

- среднеарифметическое значение результатов не менее трех последовательных измерений, полученных при отжиге графитовой кюветы (см. 7.5.2) при условии, что каждое значение не превышает

установленный для него уровень, если для градуировки спектрометра используют переменные объемы одного и того же градуировочного раствора;

- среднеарифметическое значение результатов не менее трех последовательных измерений, полученных при вводе раствора азотной кислоты (см. 7.3.2) при условии, что каждое значение не превышает установленный для него уровень, если для градуировки спектрометра используют одинаковые объемы градуировочных растворов с разной концентрацией. При этом объем дозирования раствора азотной кислоты должен быть равен объему дозирования градуировочных растворов.

Затем в графитовую кювету вводят пипеточным дозатором или при помощи автосемплера аликвоту градуировочного раствора элемента, приготовленного по 7.3.5, соответствующую наименьшей выбранной массе, и измеряют выходной сигнал спектрометра. Повторяют измерение от трех до пяти раз.

После этого рассчитывают среднеарифметическое значение результатов выходного сигнала для всех вводов данной массы элемента и проверяют приемлемость полученных значений, используя критерии, установленные изготовителем спектрометра (например, допускаемое относительное стандартное отклонение или относительный размах полученных значений). При получении неудовлетворительных результатов выявляют и устраняют их причины и повторяют ввод градуировочного раствора. Далее указанную процедуру проводят для остальных вводимых масс элемента в порядке их возрастания.

Если при измерениях растворов проб (см. 8.3) предполагается использование модификатора матрицы, то при измерениях нулевой точки и градуировочных растворов в графитовую кювету дозируют тот же (те же) модификаторы матрицы и в таком же объеме, что и при измерении растворов проб.

7.5.4.3 Установление градуировочной характеристики

Используя программное обеспечение к спектрометру, устанавливают градуировочную характеристику и проверяют ее приемлемость с использованием критериев, установленных изготовителем спектрометра. При необходимости проводят экспериментальную проверку приемлемости градуировочной характеристики по процедуре контроля ее стабильности (см. 7.5.5).

7.5.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед началом работы на спектрометре и после каждых 15—20 измерений путем дозирования в графитовую кювету контрольного раствора (см. 7.3.6) и последующего измерения в тех же условиях, в которых была установлена градуировочная характеристика (в том числе с учетом ввода модификатора матрицы).

Если при градуировке спектрометра использовали переменный объем градуировочного раствора, то объем дозирования контрольного раствора должен быть подобран таким образом, чтобы масса элемента в дозируемом объеме соответствовала диапазону градуировочной характеристики. Если при градуировке спектрометра использовали постоянный объем дозирования (см. 7.5.4.1), то этот объем сохраняют и при дозировании контрольного раствора. Дозируют контрольный раствор не менее трех раз.

Используя программное обеспечение к спектрометру, вычисляют массу элемента в дозируемом объеме контрольного раствора с использованием градуировочной характеристики по 7.5.4, а затем — массовую концентрацию элемента в контрольном растворе для каждого ввода и среднеарифметическое значение полученных результатов, а также проверяют приемлемость полученных результатов, используя те же критерии, что и при измерении градуировочных растворов (см. 7.5.4.2).

Градуировочная характеристика признается стабильной, если выполняется условие:

$$\frac{|\overline{C} - C_0|}{C_0} \le 0{,}12, \qquad (2)$$

где $\overline{C}$ — среднеарифметическое значение результатов измерений массовой концентрации элемента в контрольном растворе, мкг/дм^3;

C_0 — фактическое значение массовой концентрации элемента в контрольном растворе, мкг/дм^3.

В случае положительного результата контроля градуировочная характеристика может быть использована для проведения дальнейших измерений проб. Если указанное условие не выполняется, необходимо заново приготовить контрольный раствор и повторить процедуру контроля. Результаты повторного контроля считают окончательными.

При отрицательных результатах контроля находят причины, приведшие к нарушению стабильности градуировочной характеристики (например, исчерпан ресурс работоспособности графитовой кюветы), устраняют их и вновь проводят градуировку спектрометра по 7.5.4.

Результаты, полученные после предыдущего контроля стабильности, считают сомнительными и измерения проб, проведенные в этот период, повторяют.

8 Проведение испытаний

8.1 Минерализация анализируемой пробы

8.1.1 Мокрая минерализация анализируемой пробы для определения массовой концентрации железа, марганца, молибдена, цинка, меди и кобальта

В колбу Кьельдаля помещают (2,00 ± 0,01) г анализируемой пробы и проводят минерализацию по ГОСТ 26929 (раздел 4) или следующим образом. В колбу Кьельдаля с анализируемой пробой вносят 20 см^3 концентрированной азотной кислоты и оставляют на 20—30 мин. Смесь постепенно нагревают на электроплитке или в колбонагревателе, избегая бурной реакции на первых стадиях разложения и выпаривая содержимое колбы до 3—5 см^3. Затем осторожно вводят в реакционную смесь 20 см^3 перекиси водорода порциями по 1 см^3 и снова выпаривают до 3—5 см^3. Минерализованная проба должна представлять собой бесцветную жидкость (допускается слабая бледно-желтая окраска), в которой могут присутствовать нерастворившиеся частицы.

Полученный минерализат фильтруют через воронку с фильтром в мерную колбу вместимостью 50 см^3, омывая стенки колбы Кьельдаля и фильтр бидистиллированной (деионизованной) водой. Объем доводят до метки той же водой и перемешивают. Этот раствор называют анализируемым.

Если ожидаемое содержание элементов в анализируемой пробе превышает нижнюю границу диапазона измерений метода в десять и более раз, допускается использовать массу пробы от 0,2 до 1,0 г.

8.1.2 Мокрая минерализация анализируемой пробы в системе с обратным холодильником для определения массовой концентрации селена, железа, марганца, молибдена, цинка, меди и кобальта

В круглодонную термостойкую колбу помещают (2,00 ± 0,01) г пробы, вносят 20 см^3 концентрированной азотной кислоты и оставляют на 20—30 мин.

Закрывают колбу обратным холодильником и включают ток воды через рубашку холодильника. Осторожно нагревают смесь на электроплитке или в колбонагревателе, избегая бурной реакции на первых стадиях разложения. Затем плавно увеличивают интенсивность нагрева, доводя смесь до кипения, и кипятят в течение 60 мин. Затем перекрывают ток воды через рубашку холодильника, оставляют на 2—3 мин и вводят в реакционную смесь через обратный холодильник 10 см^3 перекиси водорода порциями по 1 см^3, затем добавляют 3—5 см^3 бидистиллированной (деионизованной) воды. После прекращения интенсивного выделения газов реакционную смесь охлаждают.

Полностью минерализованная проба должна представлять собой прозрачную бесцветную (допускается слабая бледно-желтая окраска) жидкость, в которой могут присутствовать нерастворившиеся частицы.

Полученный минерализат фильтруют через воронку с фильтром в мерную колбу вместимостью 50 см^3, омывая стенки колбы Кьельдаля и фильтр бидистиллированной (деионизованной) водой. Объем доводят до метки той же водой и перемешивают. Этот раствор называют анализируемым.

Если ожидаемое содержание элементов в анализируемой пробе превышает нижнюю границу диапазона измерений метода в десять и более раз, допускается использовать массу пробы от 0,2 до 1,0 г.

8.1.3 Минерализация анализируемой пробы при повышенном давлении с использованием микроволнового излучения для определения массовой концентрации селена, железа, марганца, молибдена, цинка, меди и кобальта

Минерализацию пробы при повышенном давлении с использованием микроволнового излучения проводят в соответствии с ГОСТ 31671 со следующим дополнением.

Во фторопластовый стакан для подготовки проб помещают пробу массой (1,00 ± 0,01) г, приливают 15 см^3 концентрированной азотной кислоты и проводят минерализацию пробы под давлением в соответствии с руководством по эксплуатации прибора (системы) для минерализации при повышенном давлении. Если в процессе минерализации имел место сброс избыточного давления из стакана, то процедуру следует повторить с уменьшенной навеской анализируемой пробы, т. к. в результате сброса давления существует вероятность потерь элементов, в первую очередь селена.

Полностью минерализованная проба должна представлять собой прозрачную бесцветную (допускается слабая бледно-желтая окраска) жидкость, в которой могут присутствовать нерастворившиеся частицы.

Полученный минерализат фильтруют через воронку с фильтром в мерную колбу вместимостью 25 см^3, омывая стенки фторопластового стакана, в котором проводилась минерализация пробы, бидис-

тиллированной (деионизованной) водой, доводят объем до метки той же водой и перемешивают. Этот раствор называют анализируемым.

Если ожидаемое содержание элементов в анализируемой пробе превышает нижнюю границу диапазона измерений метода в десять и более раз, допускается использовать массу пробы от 0,1 до 0,5 г.

8.2 Подготовка холостой (контрольной) пробы

Холостую пробу готовят одновременно с анализируемой пробой, осуществляя все процедуры в соответствии с 8.1.1—8.1.3 и используя те же реактивы и в тех же количествах, но без анализируемой пробы.

8.3 Проведение измерений

8.3.1 Измерение массовой концентрации элементов в анализируемом растворе

Аликвоту анализируемого раствора, подготовленного по 8.1.1—8.1.3, объемом от 5 до 40 мм^3 или в соответствии с рекомендациями изготовителя спектрометра, дозируют в графитовую кювету. Затем при необходимости дозируют модификатор матрицы (объем дозирования выбирают в соответствии с рекомендациями изготовителя спектрометра) и регистрируют выходной сигнал спектрометра. Параметры регистрации выходного сигнала (в том числе введение модификатора) при определении массовой концентрации конкретного элемента в анализируемом растворе и при градуировке (см. 7.5.1.4) должны совпадать. По возможности объем раствора выбирают таким образом, чтобы выходной сигнал спектрометра соответствовал примерно середине диапазона градуировочной характеристики.

Если выходной сигнал спектрометра превышает верхнюю границу диапазона градуировочной характеристики, то анализируемый раствор разбавляют, используя мерные колбы и пипетки (дозаторы), раствором азотной кислоты (см. 7.3.2) таким образом, чтобы выходной сигнал от разбавленного анализируемого раствора соответствовал примерно середине диапазона градуировочной характеристики при дозировании выбранной аликвоты пробы.

Коэффициент разбавления Q вычисляют по формуле

$$Q = \frac{V_k}{V_a}, \tag{3}$$

где V_k — объем разбавленного анализируемого раствора, см^3;

V_a — аликвота подготовленного по 8.1.1—8.1.3 анализируемого раствора, взятая для разбавления, см^3.

Выбранный объем анализируемого раствора дозируют в графитовую кювету не менее четырех раз и каждый раз регистрируют выходной сигнал спектрометра. При помощи программного обеспечения к спектрометру, используя градуировочную характеристику по 7.5.4, вычисляют массу элемента в дозированном объеме, а затем — массовую концентрацию элемента в анализируемом растворе пробы для каждого ввода. Вычисляют среднеарифметическое значение результатов измерений массовой концентрации элемента ($C_{изм}$, мкг/дм^3) и проводят проверку приемлемости полученных результатов с использованием критериев, сформулированных изготовителем спектрометра, например допускаемого относительного размаха результатов измерения или их относительного стандартного отклонения.

При положительных результатах проверки приемлемости среднеарифметическое значение $C_{изм}$ принимают за результат измерений массовой концентрации элемента в анализируемом растворе. В противном случае находят и устраняют причины неудовлетворительных результатов и измерения повторяют.

Примечание — Решение о применении модификатора матрицы принимают по результатам проверки значимости влияния матрицы пробы (см. приложение Г).

8.3.2 Анализ холостой (контрольной) пробы

Холостую пробу, подготовленную по 8.2, измеряют с анализируемыми растворами согласно 8.3.1. Измерение проводят не менее четырех раз. Затем находят среднее арифметическое полученных значений и принимают его за результат измерений массовой концентрации элемента в холостой пробе. Если растворы анализируемых проб разбавляют, то соответствующие холостые пробы разбавляют аналогично.

Результаты признаются приемлемыми, если массовая концентрация элемента в холостой пробе составляет не более 20 % от значения массовой концентрации элемента в анализируемом растворе.

Если эти требования для контрольных (холостых) проб не выполняются, то следует найти и устранить источник загрязнения, вновь приготовить холостую (см. 8.2) и анализируемую пробы (см. 8.1) и провести измерения по 8.3.

9 Обработка результатов измерений

Массовую долю определяемого элемента в пробе X, мг/кг, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_{изм} - C_{хол}) \cdot V \cdot Q \cdot 0{,}001}{m}, \quad (4)$$

где $C_{изм}$ — массовая концентрация элемента в анализируемом растворе (исходном или разбавленном) (см. 8.3.1), мкг/дм^3;

$C_{хол}$ — массовая концентрация элемента в холостой пробе (исходной или разбавленной) (см. 8.3.2), мкг/дм^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

Q — коэффициент разбавления (см. 8.3);

0,001 — коэффициент согласования размерности единиц массы и объема;

m — масса анализируемой пробы, г.

За результат измерений массовой доли элемента в пробе принимают результат единичного измерения, вычисленный по формуле (4).

Результат измерений представляют в виде $X \pm U$, мг/кг, при этом U, мг/кг, — показатель точности измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2) вычисляют по формуле

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot X, \quad (5)$$

где 0,01 — коэффициент пересчета;

$U_{отн}$ — относительная расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2, приведенная в таблице 2, %;

X — значение массовой доли элемента, рассчитанное по формуле (4), мг/кг.

Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение расширенной неопределенности «U», рассчитанное по формуле (5), выраженное в мг/кг и содержащее не более двух значащих цифр.

10 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений предусматривает проведение выборочного контроля стабильности результатов измерений с учетом условий повторяемости (сходимости) по ГОСТ Р ИСО 5725-1.

Расхождение между результатами двух параллельных измерений X_1 и X_2, мг/кг, полученными в одной лаборатории в условиях повторяемости (сходимости) по ГОСТ Р ИСО 5725-1, должно соответствовать условию

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot \overline{X} \cdot r, \quad (6)$$

где 0,01 — коэффициент пересчета;

$\overline{X}$ — среднеарифметическое значение результатов параллельных измерений, мг/кг;

r — значение предела повторяемости (см. таблицу 2), %.

Если это условие не соблюдается, то определение повторяют на удвоенном количестве проб. При повторном неудовлетворительном результате находят и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях $X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$, мг/кг, на идентичных пробах разными операторами с использованием различного оборудования, должно соответствовать условию

$$|X_{1лаб} - X_{2лаб}| = 0{,}01 \cdot \overline{X} \cdot R, \quad (7)$$

где 0,01 — коэффициент пересчета;

$\overline{X}$ — среднеарифметическое значение результатов измерений в двух лабораториях, мг/кг;

R — предел воспроизводимости (см. таблицу 2), %.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их среднеарифметическое значение. Если это условие не соблюдается, могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

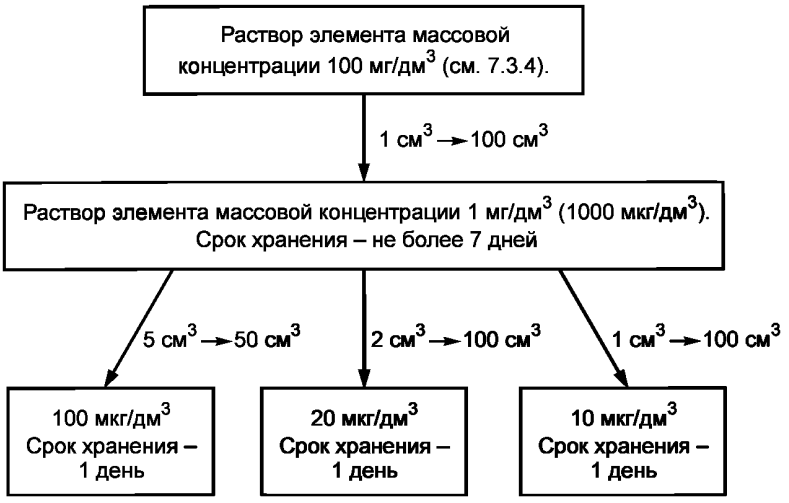
Таблица 2 — Метрологические характеристики метода

Наименование определяемого элемента	Диапазон измерений, массовой доли определяемого элемента, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между результатами двух параллельных измерений) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, %	Расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата 2 $U_{отн}$, %
Железо	От 4 до 50000 включ.	25	36	26
Марганец				
Молибден				
Цинк				
Медь	От 1 до 20000 включ.	25	36	26
Кобальт	От 0,1 до 0,5 включ. Св. 0,5 до 1000,0 включ.	36 25	56 36	40 26
Селен*	От 0,3 до 1,0 включ. Св. 1,0 до 100,0 включ.	36 25	56 36	40 26
Селен**	От 2 до 5 включ. Св. 5 до 100 включ.	36 25	56 36	40 26

* При подготовке анализируемой пробы способом мокрой минерализации.
** При подготовке анализируемой пробы способом минерализации при повышенном давлении.

Приложение А
(рекомендуемое)

Алгоритм приготовления градуировочных растворов



Для приготовления градуировочных растворов железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена используется раствор азотной кислоты с объемной долей 0,3 % (см. 7.3.2).

Приложение Б
(рекомендуемое)

Рекомендуемые условия определения элементов

Рекомендуемые рабочие длины волн элементов, а также значения температуры атомизации приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Обозначение элемента	Длина волны, нм	Температура атомизации, °С
Fe	372,0	2450
Mn	403,1	2100
Zn*	307,6	1500
Cu	324,7	2100
Co	240,7	2500
Mo	313,3	2800
Se**	196,1	2600

* При наличии мешающего влияния матрицы (см. приложение Г) используют модификатор матрицы М1 (см. 7.3.3.1).

** При наличии мешающего влияния матрицы (см. приложение Г) используют модификаторы матрицы М2 (см. 7.3.3.2) — для проб с массовой долей селена от 5 до 10 мг/кг, М3 (см. 7.3.3.3) — для проб с массовой долей селена от 1 до 5 мг/кг, М4 (см. 7.3.3.4) — для проб с массовой долей селена менее 1 мг/кг.

Приложение В
(справочное)

Возможные причины загрязнения модификаторов матрицы и раствора азотной кислоты

Завышенные значения аналитических сигналов от модификаторов матрицы (см. 7.3.3) и раствора азотной кислоты (см. 7.3.2), приводящие к несоблюдению условия, указанного в 7.5.3, могут быть следствием загрязнения используемой лабораторной посуды или воды, используемой для приготовления модификаторов матрицы и раствора азотной кислоты.

Для модификаторов матрицы М1 (см. 7.3.3.1) и М4 (см. 7.3.3.4) источниками загрязнения могут являться сама ортофосфорная кислота и нитрат лантана, для раствора азотной кислоты — концентрированная азотная кислота. В этом случае необходимо использовать реактивы из другой партии или другого поставщика.

Во избежание загрязнений исходных реактивов необходимо тщательно мыть лабораторную посуду (см. 7.2) и не погружать пипетки и наконечники дозаторов в исходную емкость с реактивами. Перед отбором реактивов необходимо наливать требуемое количество в заранее подготовленный стакан.

В случае загрязнения бидистиллированной (деионизованной) воды необходимо проверить исправность источника ее получения или заменить сам источник. Контроль чистоты бидистиллированной (деионизованной) воды проводят аналогично процедуре контроля чистоты раствора азотной кислоты (см. 7.3.2), описанной в 7.5.3.

Приложение Г
(рекомендуемое)

Проверка значимости влияния матрицы пробы

Г.1 Если есть основания ожидать мешающее влияние матрицы пробы, то достоверность полученных результатов проверяют путем введения добавок.

Г.2 После измерений массовой концентрации элемента в анализируемом растворе согласно 8.3.1 ($C_{пр}$, мкг/дм^3) готовят пробу анализируемого раствора с добавкой элемента. С этой целью отбирают аликвоту анализируемого раствора (см. 8.1.1—8.1.3) и добавляют к нему такой объем раствора элемента известной концентрации, чтобы аналитический сигнал вырос от 50 % до 100 %, оставаясь в рамках диапазона градуировочной характеристики. Объем добавки при этом не должен превышать 5 % объема пробы. Измеряют массовую концентрацию элемента в пробе с добавкой согласно 8.3.1 ($C_{пр+д}$, мкг/дм^3). Массовую концентрацию добавки элемента в растворе с внесенной добавкой $C_д$, мкг/дм^3, вычисляют по формуле

$$C_д = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_{пр+д}}, \qquad (Г.1)$$

где C_0 — массовая концентрация элемента в растворе, использованном для внесения добавки, мкг/дм^3;

V_0 — объем раствора, внесенного в качестве добавки, см^3;

$V_{пр+д}$ — объем анализируемого раствора с внесенной добавкой, см^3.

Г.3 Влияние матрицы пробы признают незначимым, если выполняется условие:

$$|C_{пр+д} - C_{пр} - C_д| \le 0{,}15 \cdot C_д, \qquad (Г.2)$$

где $C_{пр+д}$, — массовая концентрация элемента в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$C_{пр}$ — массовая концентрация элемента в пробе, мкг/дм^3;

$C_д$ — массовая концентрация добавки элемента в растворе с внесенной добавкой, мкг/дм^3.

Г.4 Если условие (Г.2) не выполняется, то результаты измерений массовой концентрации элемента в подготовленной пробе, полученные в выбранных условиях, считаются сомнительными. Измерения повторяют, используя иной набор условий для данного элемента, например с применением модификатора матрицы (см. приложение Б), предварительно установив в этих условиях градуировочную характеристику и проверив ее приемлемость (см. 7.5.4—7.5.5).

УДК 636.085.3:006.354 ОКС 65.120 С19

Ключевые слова: комбикорм, концентраты, премиксы, железо, марганец, цинк, кобальт, медь, молибден, селен, минерализация, атомно-абсорбционная спектроскопия

Редактор *Н.Н. Мигунова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 16.06.2015. Подписано в печать 03.07.2015. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,80. Тираж 36 экз. Зак. 2270.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru