ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ

Метод определения содержания сырой золы, кальция и фосфора с применением спектроскопии в ближней инфракрасной области

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН АООТ "Всероссийским научно-исследовательским институтом комбикормовой промышленности" (ВНИИКП), Всероссийским научно-исследовательским институтом кормов им. В.Р. Вильямса, Центральным научно-исследовательским институтом агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО)

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 4 "Комбикорма, белково-витаминные добавки, премиксы", Главным управлением химизации с Госхимкомиссией Минсельхозпрода России

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 25 января 1996 г. № 32

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4 ПЕРЕИЗДАНИЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ

Метод определения содержания сырой золы, кальция и фосфора с применением спектроскопии в ближней инфракрасной области

Compound feeds, feed raw materials.
Method for determination of crude ash, calcium
and phosphorus content by means of NIR-spectroscopy

Дата введения 1997—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на все виды комбикормов и комбикормового сырья (за исключением минерального происхождения) и устанавливает метод определения содержания сырой золы, кальция и фосфора с применением спектроскопии в ближней инфракрасной области.

Метод применим для анализа продуктов с содержанием кальция не менее 0,5 % и фосфора не менее 0,2 %.

Сущность метода заключается в измельчении пробы анализируемого продукта для частиц установленного размера, измерении интенсивности диффузного отражения излучения в ближней инфракрасной области спектра от исследуемого объекта и расчете содержания определяемого компонента по уравнению регрессии.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7631—85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Правила приемки, органолептические методы оценки качества, методы отбора проб для лабораторных испытаний

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 13496.0—80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб

ГОСТ 13586.3—83 Зерно. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 13979.0—86 Жмыхи, шроты и горчичный порошок. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 17681—82 Мука животного происхождения. Методы испытаний

ГОСТ 20083—74 Дрожжи кормовые. Технические условия

ГОСТ 26226—84 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения сырой золы

ГОСТ 26570—85 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения кальция

ГОСТ 26657—85 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания фосфора

ГОСТ 27668—88 Мука и отруби. Приемка и методы отбора проб

Издание официальное

3 Средства контроля и вспомогательные устройства

Спектрофотометр для измерения интенсивности отражения излучения в ближней инфракрасной области.

Счетное устройство для обработки спектральной информации (микро-ЭВМ, ПЭВМ и т.д.), снабженное соответствующим программным обеспечением.

Мельница лабораторная типов "Циклон", QC-114, QC-124, электрические мельницы типов МРП-2, ЭМ-3А, бытовые электрокофемолки.

Сита с отверстиями диаметром 1,0 и 1,8 мм.

Банки стеклянные или пластмассовые вместимостью 200—250 $см^3$ с притертой или завинчивающейся крышкой.

Ступка фарфоровая и пестик по ГОСТ 9147.

Ножницы.

4 Порядок подготовки к проведению контроля

4.1 Отбор проб

Отбор проб по ГОСТ 7631, ГОСТ 13496.0, ГОСТ 13586.3, ГОСТ 13979.0, ГОСТ 17681, ГОСТ 27668, ГОСТ 20083.

4.2. Подготовка проб

Пробы исследуемых продуктов, за исключением жмыхов и шротов, измельчают до прихода через сито диаметром отверстий 1,0 мм, а жмыхи и шроты измельчают до прохода через сито диаметром отверстий 1,8 мм.

В зависимости от вида исследуемого продукта и имеющегося оборудования используют следующие варианты измельчения:

- сначала размалывают на мельнице марки МРП-2 или аналогичных марок, не снабженных ситами, а затем просеивают через сито с отверстиями соответствующего диаметра. Остаток продукта, оставшийся на сите, измельчают ножницами, растирают в ступке и тщательно смешивают с основной частью пробы, прошедшей через сито;
- сначала измельчают на мельнице марки МРП-2 или других аналогичных марок, не снабженных ситами, в течение 30 с, а затем на мельницах, снабженных ситами с отверстиями нужного диаметра, например, на мельницах марки QC-114;
- сразу размалывают на мельницах, снабженных ситами с отверстиями нужного диаметра.

Гранулированные сырье и комбикорма обязательно измельчают дважды: сначала на мельнице марки МРП-2, затем на мельницах, снабженных ситами, причем гранулированную травяную муку и гранулированные кормовые дрожжи перед размалыванием на мельницах измельчают в ступке.

Измельченные пробы переносят в банки и, после их охлаждения до комнатной температуры, используют для снятия спектра. При необходимости пробы хранят в плотно закрытых банках в сухом темном месте. Пробы мясокостной, рыбной и травяной муки, жмыхов, шротов, а также комбикормов с высоким содержанием этих видов сырья хранят в холодильнике.

Не допускается использование для анализов проб с затхлым, плесневым, гнилостным и горелым запахом, а также проб с содержанием золы, не растворимой в соляной кислоте, превышающим нормы, указанные в стандартах на соответствующий вид продукции.

4.3 Градуировка прибора

4.3.1 Градуировка прибора заключается в снятии спектров набора образцов, называемого градуировочной партией образцов; анализе этих образцов стандартными химическими методами; расчете уравнения, связывающего содержание определяемого компонента со спектральными данными.

4.3.2 Градуировочные образцы подбирают так, чтобы они были представительны по отношению к тем продуктам, которые будут затем анализироваться с использованием полученных градуировочных уравнений.

Образцы градуировочной партии должны полностью охватывать весь диапазон возможных значений определяемых показателей и равномерно по нему распределяться, а также обязательно охватывать весь диапазон содержания влаги в анализируемом продукте.

4.3.3 Градуировочные партии образцов для каждого вида сырья и комбикормов готовят отдельно.

Для комбикормов допускается составление единых уравнений (только комбикормов для птицы и свиней) при условии, что полученное уравнение будет соответствовать требованиям 4.3.10 и раздела 6.

При работе на анализаторах, управляемых персональными компьютерами, из достаточно большой популяции образцов градуировочные образцы можно выбрать, используя специальное программное обеспечение, поставляемое с приборами, путем обработки спектральных данных образцов.

4.3.4 Количество проб для получения градуировочного уравнения, предназначенного для анализа образцов с неоднородным видовым составом и различной технологией производства, должно быть не менее 90—100, а для анализа более однородных образцов можно использовать меньшее количество проб. Но во всех случаях число проб должно быть достаточным для получения градуировочного уравнения, отвечающего требованиям 4.3.10 и раздела 6.

4.3.5 Образцы, предназначенные для градуировки, готовят к спектральному анализу так же, как и для анализа химическими методами.

4.3.6 Химические анализы образцов, предназначенных для градуировки, проводят следующими стандартными методами:

содержание сырой золы — по ГОСТ 26226,

содержание кальция — по ГОСТ 26570,

содержание фосфора — по ГОСТ 26657.

Анализы выполняются в двухкратной повторности в разные дни не менее чем в двух параллельных определениях. При этом обязательно осуществляется контроль точности результатов в соответствии с требованиями стандартов. В случае, если такие требования не удовлетворяются, результат отбрасывается и анализы повторяют. Для расчета уравнений берут средние значения результатов анализов.

4.3.7 Снятие спектров градуировочных образцов проводят согласно инструкции к прибору. При этом особое внимание уделяют чистоте оптики, встроенного стандарта и измерительной кюветы. Кювету тщательно очищают перед каждым измерением. Процесс снятия спектров заключается в следующем: тщательно очищенную кювету на специальной подставке (в комплекте с анализатором) плотно заполняют анализируемой пробой, которую предварительно тщательно перемешивают. Избегают встряхивания и резких движений с заполненной кюветой. Измерения выполняют сразу после заполнения кюветы.

4.3.8 При расчете градуировочных уравнений для анализаторов, управляемых персональными компьютерами, используется специальное программное обеспечение, поставляемое в комплекте с прибором.

Результаты химических анализов вводятся в компьютер в расчете на абсолютно сухое или воздушно-сухое вещество. В первом случае результаты, полученные при анализе на анализаторе, также будут в расчете на абсолютно сухое вещество, во втором — в расчете на воздушно-сухое вещество.

4.3.9 При расчете градуировочных уравнений данные, значительно отклоняющиеся от линии регрессии, обозначаемые красными звездочками на дисплее компьютера, должны быть исключены из расчетов после выявления причин отклонения. Причинами могут быть ошибки при выполнении химических анализов, при введении данных в компьютер, при снятии спектров. При исключении этих ошибок причиной может быть отличие спектров таких образцов от основной популяции. В таком случае в основную партию включают дополнительно не менее 20 подобных образцов.

Полученное при дальнейшем расчете уравнение должно удовлетворять требованиям 4.3.10 и раздела 6. В противном случае такие образцы исключают из градуировочной партии и из них формируют новую популяцию для расчета соответствующего им уравнения.

4.3.10 Градуировочное уравнение, полученное на одном приборе, может быть использовано для анализов на других приборах той же модели после его оценки и корректировки для данного прибора согласно требованиям 4.3.10.

С этой целью подбирают партию контрольных образцов (не менее 20), не использованных при градуировке, но представительных по отношению к образцам градуировочной партии, а также к тем, для анализа которых используется анализатор.

Пробы должны охватить весь диапазон содержания определяемых компонентов и равномерно по нему распределяться. Подготовку к анализу, химические анализы, измерение интенсивности инфракрасного отражения этих проб проводят так же, как и градуировочных.

После выполнения всех анализов сравнивают результаты, полученные стандартным химическим (y_i) и инфракрасным (x_i) методами, определяя среднюю разность $\bar{d}$ или смещение по формуле

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} d_i , \tag{1}$$

где n — число исследуемых проб;

d_i — разность между результатами исследования i-го образца инфракрасным и стандартным химическими методами ($x_i - y_i$).

После этого вносят поправку на смещение, вычитая среднюю разность $\bar{d}$ из свободного члена градуировочного уравнения.

Для оценки точности анализов определяют среднее квадратическое отклонение разностей между результатами, полученными инфракрасным и химическим методами $S_{\bar{d}}$, после внесения поправки на смещение по формуле

$$S_{\bar{d}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} . \tag{2}$$

Если сравнивают результаты анализа одной партии из 20 проб, значение $S_{\bar{d}}$ не должно превышать 0,80 % для сырой золы, 0,25 % для кальция, 0,11 % для фосфора.

Если точность полученных результатов выходит за указанные пределы, вычисляют уравнение регрессии между результатами, полученными стандартным химическим и инфракрасным методами

$$y_i = a + bx_i, \tag{3}$$

где a и b — постоянные величины уравнения.

Затем вносят поправку в градуировочное уравнение, умножая все его коэффициенты, включая свободный член уравнения, на величину b и прибавляя величину a. Используя исправленное уравнение, вновь проводят его проверку. Если при этом $S_{\bar{d}}$ выходит за указанные пределы, прибор должен быть отградуирован заново.

5 Порядок проведения контроля

Анализ инфракрасным методом заключается в снятии спектра испытуемой пробы. На компьютере инфракрасного анализатора, используя заданные градуировочные уравнения, рассчитывают содержание определяемых компонентов, значение которых считывается с дисплея и может быть выведено на печать. При этом используется программа, поставляемая с анализатором.

Спектры испытуемых проб снимают по 4.3.7.

6 Правила обработки результатов контроля

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, выполненных путем двухкратного заполнения и сканирования кювет с пробой.

Результат вычисляют до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений d не должны превышать следующих значений:

- $d = 0{,}028\bar{X} + 0{,}11$ — для сырой золы,
- $d = 0{,}044\bar{X} + 0{,}06$ — для кальция, (4)
- $d = 0{,}055\bar{X} + 0{,}016$ — для фосфора,

где $\bar{X}$ — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, %.

При проведении анализов с помощью анализатора необходимо периодически контролировать правильность получаемых результатов. Для этого отбирают часть проб и анализируют их химичес-

кими стандартными методами. Количество проб, используемых для контроля качества аналитических работ, должно составлять не менее 10 % от общего количества анализируемых образцов.

Расхождения между результатами, полученными химическим и инфракрасным методами, Д не должны превышать следующих значений:

- Д = 0,064X+ 0,083 — для сырой золы,
- Д = 0,05X + 0,425 — для кальция, (5)
- Д = 0,06X + 0,193 — для фосфора,

где X — среднее арифметическое результатов, полученных химическим и инфракрасным методами, %.

При наличии в партии испытуемых проб стандартных образцов (СО) допускается проведение анализов без параллельных определений, если разница между воспроизведенной и аттестованной в СО массовых долей определяемого компонента $\overline{Д}$ не превышает:

- $\overline{Д}$ = 0,045$X_{атт}$ + 0,059 — для сырой золы,
- $\overline{Д}$ = 0,098$X_{атт}$ + 0,042 — для кальция, (6)
- $\overline{Д}$ = 0,118$X_{атт}$ + 0,006 — для фосфора,

где $\overline{Д}$ — допускаемое отклонение среднего результата анализа от аттестованного значения компонента в СО, %,

$X_{атт}$ — аттестованное значение анализируемого компонента, взятое из свидетельства к СО, %.

7 Стабильность работы прибора и градуировочных уравнений

7.1 Диагностику инфракрасных анализаторов, управляемых ПЭВМ, проводят согласно инструкции к приборам, используя специальное программное обеспечение и контрольный образец, поставляемые в комплекте с прибором.

7.2 Рассчитанные градуировочные уравнения для различных видов продукции применимы до тех пор, пока по точности удовлетворяют требованиям 5.3.10 и раздела 6.

При этом необходимо регулярно (не реже одного раза в год) проводить оценку и корректировку градуировочных уравнений после поверки оптического блока.

8 Требования техники безопасности

8.1 Измельчение проб проводят в вытяжном шкафу.

8.2 Необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с электроприборами.

ОКС 65.120.19 С19 ОКП 92 9600

Ключевые слова: комбикорма, сырье, контроль, метод, анализатор, кальций, фосфор, сырая зола, спектроскопия, ближняя инфракрасная область

gost.e-ecolog.ru