

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З ПИТАНЬ БЕЗПЕЧНОСТІ
ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ТА ЗАХИСТУ СПОЖИВАЧІВ**

**ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ З ЛАБОРАТОРНОЇ
ДІАГНОСТИКИ ТА ВЕТЕРИНАРНО-САНІТАРНОЇ ЕКСПЕРТИЗИ**

**МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ.
ВИЗНАЧЕННЯ МІКРО- ТА МАКРОЕЛЕМЕНТІВ У КОРМАХ,
ПРЕМІКСАХ, ВІТАМІННИХ ДОБАВКАХ ДЛЯ ТВАРИН І
ПТИЦІ МЕТОДОМ ОПТИКО-ЕМІСІЙНОЇ ІНДУКТИВНО-
ЗВ'ЯЗАНОЇ ПЛАЗМИ**



КИЇВ – 2022

Методичні рекомендації розглянуті та схвалені на засіданні Вченої ради Державного науково-дослідного інституту з лабораторної діагностики та ветеринарно-санітарної експертизи (протокол № 2 від 06 липня 2022 р.).

Методичні рекомендації розглянуті, затверджено і прийнято до впровадження в практику ветеринарної медицини Науково-методичною радою при Державній службі України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів (протокол № 6 від 23 вересня 2024 р.).

Розробники: Чечет О. М., Шуляк С. В., Піщанські О. В., Гайдей О. С., Доброжан Ю. В., Бардик І. Ю., Маслюк А. В., Коваленко В. Л.

Рецензенти:

Оробченко О. Л. – доктор ветеринарних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії токсикологічного моніторингу ННЦ «ЛЕКВМ»;

Лінійчук Н. В. – кандидат ветеринарних наук, начальник лабораторії рідинної хроматографії науково-дослідного хіміко-токсикологічного відділу ДНДІЛДВСЕ.

Визначення мікро- та макроелементів у кормах, преміксах вітамінних добавках для тварин і птиці методом оптико-емісійної індуктивно-зв'язаної плазми : метод. рекомендації; Чечет О.М., Шуляк С.В., Піщанські О. В., Гайдей О.С., Доброжан Ю.В., Бардик І.Ю., Маслюк А.В., Коваленко В.Л.; К: ДНДІЛДВСЕ, 2022; 20 с.

Методичні рекомендації описують процедуру визначення мікро- та макроелементів у кормах, кормовій сировині, преміксах, вітамінних добавках для тварин та птиці з використанням методу оптико-емісійної індуктивно-зв'язаної плазми. Методичні рекомендації призначені для фахівців регіональних, міських, державних лабораторій Держпродспоживслужби України, слухачів факультетів післядипломного навчання, науковців, викладачів та студентів вищих навчальних закладів зі спеціальності – «Ветеринарна медицина».

ЗМІСТ

ВВЕДЕННЯ	4
1. Застосування методу	5
2. Метод вимірювання	6
3. Валідаційні данні	7
4. Вимоги безпеки	8
5. Вимоги до кваліфікації операторів	9
6. Умови виконання вимірювань	9
7. Підготовка лабораторного посуду	10
8. Засоби вимірювальної техніки, додаткові пристрої та матеріали	11
9. Зберігання та підготовка зразків	12
10. Підготовка до виконання вимірювань	13
11. Проведення вимірювань	16
12. Розрахунки та представлення результатів	19
13. Контроль якості	19
14. Оформлення результатів випробувань	20
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	20

ВВЕДЕННЯ

Продукція рослинництва є одним з основних джерел сировини для виробництва кормів для сільськогосподарських тварин та птиці. Для виробництва кормів для непродуктивних тварин здебільшого використовують комплексні сполуки продукції рослинно-тваринного походження, часто із додаванням вітамінних та мінеральних добавок. Оскільки на сьогоднішній день вирощування сільськогосподарських культур не можливо уявити без застосування різних засобів для захисту рослин та мінеральних добрив, то значна кількість важких металів потрапляє в ґрунт. Перевищене дозування мінеральних добрив істотно забруднює ґрунти, рослини, а згодом і кормову сировину. Дотримання вимог безпеки продукції тваринництва вимагає ефективного та систематичного контролю за якістю кормів та кормової сировини. Недостатня перевірка процесів заготівлі сировини та виробництва кормів може призвести до надходження небажаних речовин у продукти тваринного походження, що, у свою чергу, може мати негативний вплив на здоров'я споживачів. Так, надлишкове надходження токсичних елементів в організм приводить до анемії, неврологічних розладів, ураження печінки, порушення функції нирок. Важкі метали володіють мутагенною, тератогенною та ембріотоксичною дією. Тому для ефективного контролю та дослідження якості кормів та кормових добавок, преміксів, вітамінних добавок важливо забезпечити лабораторну мережу Україні чутливим, точним, багатокomпонентним, швидким і простим у використанні методом визначення мікро-, макроелементів, важких металів та інших забруднюючих речовин, які можуть негативно вплинути на здоров'я людей або тварин. Одним з таких є метод оптико-емісійної індуктивно-зв'язаної плазми.

1. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ

Метод визначення мікро- та макроелементів у зразках кормів із використанням оптико-емісійної індуктивно-зв'язаної плазми (ІЗП-ОеС) базується на детектуванні випромінювання, що надають елементи зразку, який поміщають в індуктивно-зв'язану плазму (ІЗП) (плазмовий розряд, що збуджується в тоці аргону і підтримується дією височастотного електромагнітного поля на іонізований аргон (температура плазми може досягати 10000 К, що забезпечує повну атомізацію елементів і мінімізує вплив хімічних ефектів та інтерференцій). Даний метод описує процедуру визначення мікро- та макроелементів у кормах рослинного і тваринного походження, кормовій сировині, преміксах, вітамінних добавках. У сучасній лабораторній практиці визначення вмісту мікро-, макроелементів елементів у рослинній і тваринній продукції здебільшого забезпечується методами атомно-абсорбційної спектрометрії як полум'яного так і електротермічної атомізації. Однак дані методи мають ряд недоліків, що значно обмежує спектр досліджуваних елементів, вимагає більшої кількості розхідних матеріалів, реактивів, значно довшого періоду часу для проведення випробування. Кількісні спектрометричні методи аналізу кормів рослинного і тваринного походження ускладнюються широким діапазоном концентрацій вмісту елементів, а також неоднорідністю структурного і елементного складу різних видів матриці. Проте, сучасні методи дають змогу мінімізувати вплив «заважаючих» речовин та фонових факторів (хімічних завад, фосфатів, пігментів, органіки). З використанням новітніх методів розкладання зразків кормів рослинного і тваринного походження за допомогою мікрохвильової мінералізації закритого типу під тиском, що мінімізує втрати елементів, які є немінучими, як під час сухого озолення, так і за умов кислотної мінералізації. Використання закритого тиску та високої температури значно пришвидшує реакцію розкладу та дає можливість знизити втрати мікроелементів у вигляді високолетких молекулярних сполук, наприклад, це стосується визначення елементів, які утворюють леткі гідриди і галогени такі як As, B, Cr, Hg, Sb Sn, та Se. Перевагою мікрохвильового розкладання також є

мінімізація кількості реагентів і як наслідок мінімізація можливих забруднень, які можуть бути присутні при використанні реагентів не відповідної чистоти, та значно коротший термін розкладання проб. Крім того даний метод дослідження дає змогу визначати кількісні концентрації елементів у широкому діапазоні – від наднизьких концентрацій до високих (мкг/кг – г/кг).

2. МЕТОД ВИМІРЮВАННЯ

Принцип методу визначення масових часток мікро- та макроелементів з використанням атомної емісії, яка вимірюється методом оптичної спектрометрії. Підготовлена проба під час розпилення утворює аерозоль, що транспортується у плазмовий пальник, де відбувається збудження. Характеристичні атомно-емісійні лінії генерує радіочастотна індуктивно-зв'язана плазма. Спектр випромінення розкладається на дифракційні ґратці спектрометра, при цьому інтенсивність ліній реєструють детектори. Сигнали, що надходять від детекторів контролюються та обробляються комп'ютерною системою. Для компенсації змінного внеску фону, використовується відповідний метод коригування.

Даний документ встановлює процедуру виконання вимірювань масової частки (табл. 1) Алюмінію, Стибію, Арсену, Бору, Кадмію, Хрому, Кобальту, Купруму, Феруму, Плюмбуму, Мангану, Молібдену, Селену, Аргентуму, Натрію, Фосору, Магнію, Калію, Кальцію, Цинку у розчиненому стані, у вигляді часток у завислому стані або їх загального вмісту у кормах рослинного і тваринного походження, преміксах, вітамінних добавках для тварин і птиці методом оптико-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою.

Таблиця 1

Діапазон вимірювань мікро- та макроелементів у біологічних зразках

Елемент	Діапазон концентрацій, мкг/кг	Елемент	Діапазон концентрацій, мкг/кг
1	2	3	4
Алюміній	10-200	Бор	500-1000
Арсен	1-20	Кадмій	2-100
Стибій	1-20	Купрум	100-2000
Хром	5-100	Плюмбум	1-20
Кобальт	5-100	Селен	1-20

1	2	3	4
манган	5-100	цинк	50-1000
молібден	5-100	натрій	5000-25000
фосфор	100-80000	калій	100-80000
магній	100-20000	кальцій	100-80000

3. ВАЛІДАЦІЙНІ ДАНІ

Валідацію розробленого методу проводили для підтвердження того, що за своїми характеристиками метод придатний для конкретного застосування, згідно ISO/IEC 17025:2019 п. 7.2. про необхідність підтвердження того, що методи відповідають поставленому завданню, такими параметрами як: лінійність, межа детектування, межа виявлення методу, точність (процент повернення), (специфічність), прецизійність (збіжність і відтворюваність), стабільність (Табл. 2).

Метод кількісного аналізу валідували згідно вимог Рішення Комісії 2002/657/ЕС .

Таблиця 2

Валідаційні характеристики визначення мікро- та макроелементів методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою

№	Назва компонента	Масова частка, мкг/кг	Внутрішньо-лабораторна відтворюваність, % (нормативна)	Внутрішньолабораторна відтворюваність, % (фактична)	Тоність, %	Межа кількісного визначення, мкг/кг
1	2	3	4	5	6	7
1	Mn	>0,01-0,1	20	11,1	97,0	2,0
	Mn	>0,10-1,0	15	8,20	97,5	
	Mn	>1,0	10	5,80	98,9	
2	Al	>0,01-0,1	20	10,0	96,9	5,0
	Al	>0,10-1,0	15	7,55	98,4	
	Al	>1,0	10	5,02	98,8	
3	Sb	>0,01-0,1	20	12,0	98,5	1,0
	Sb	>0,10-1,0	15	7,51	99,0	
	Sb	>1,0	10	4,2	99,6	
4	Cr	>0,01-0,1	20	10,1	96,8	2,0
	Cr	>0,10-1,0	15	7,2	98,0	
	Cr	>1,0	10	5,1	98,9	
5	Co	>0,01-0,1	20	12,2	98,6	2,0
	Co	>0,10-1,0	15	7,5	99,0	
	Co	>1,0	10	4,6	99,5	

1	2	3	4	5	6	7
6	Mo	>0,01-0,1	20	14,3	96,9	2,0
	Mo	>0,10-1,0	15	12,0	98,4	
	Mo	>1,0	10	5,9	98,8	
7	B	>0,01-0,1	20	9,5	98,5	100,0
	B	>0,10-1,0	15	7,1	99,0	
	B	>1,0	10	4,2	99,6	
8	Cd	>0,01-0,1	20	11,3	96,8	
	Cd	>0,10-1,0	15	10,2	98,0	
	Cd	>1,0	10	6,4	98,9	
9	Cu	>0,01-0,1	20	12,1	96,9	100,0
	Cu	>0,10-1,0	15	7,8	98,4	
	Cu	>1,0	10	4,5	98,8	
10	Pb	>0,01-0,1	20	12,0	97,0	1,0
	Pb	>0,10-1,0	15	5,9	97,5	
	Pb	>1,0	10	9,5	98,9	
11	Se	>0,01-0,1	20	11,4	96,8	1,0
	Se	>0,10-1,0	15	7,8	98,0	
	Se	>1,0	10	4,5	98,9	
12	Zn	>0,01-0,1	20	12,2	96,5	10,0
	Zn	>0,10-1,0	15	10,1	97,4	
	Zn	>1,0	10	5,5	98,8	
13	Na	>0,01-0,1	20	12,5	96,8	1000,0
	Na	>0,10-1,0	15	8,4	98,0	
	Na	>1,0	10	4,6	98,9	
14	P	>0,01-0,1	20	98,5	96,9	10,0
	P	>0,10-1,0	15	99,0	98,4	
	P	>1,0	10	99,6	98,8	
15	Ca	>0,01-0,1	20	10,13	96,8	10,0
	Ca	>0,10-1,0	15	10,2	98,0	
	Ca	>1,0	10	6,4	98,9	
16	Mg	>0,01-0,1	20	10,5	96,8	10,0
	Mg	>0,10-1,0	15	10,2	98,0	
	Mg	>1,0	10	6,4	98,9	
17	K	>0,01-0,1	20	12,3	96,8	10,0
	K	>0,10-1,0	15	10,2	98,0	
	K	>1,0	10	6,4	98,9	

4. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ

Під час виконання вимірювань слід дотримуватися правил техніки безпеки, викладених в інструкції по експлуатації спектрофотометра, правил безпечної роботи в хімічній лабораторії, викладених в “Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях”, затверджених Міністерством надзвичайних ситуацій України 11.09.2012 № 1192 Зареєстровано в Міністерстві юстиції

України 25 вересня 2012 р. за № 1648/21960 НПАОП 73.1-1.11-12; „Правил охорони праці в лабораторіях ветеринарної медицини” №67 від 20.04.99, НПАОП 73.1-1.11-12. ДНАОП -97. НРБУ-97/Д 2000 (ДНАОП 0.03-3.24-97 (ДГН 6.6.1-6.5.061-98)) Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97), ДНАОП -72. ОСП-72/87 (ДНАОП 0.03-1.72-87). Виконувати вимоги основних санітарних правил роботи з радіоактивними речовинами та іншими джерелами іонізуючих випромінювань ОСП-72/87.

5. ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРІВ

Для виконання вимірювань і обробки їх результатів допускаються особи, що мають вищу ветеринарну або хімічну освіту, пройшли навчання з оптико-емісійних спектрометричних методів вимірювань, ознайомленні з інструкцією по експлуатації оптико-емісійного спектрометра і даною методикою та мають допуск для виконання даної роботи.

6. УМОВИ ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

Під час виконання вимірювання вмісту частки Алюмінію, Стибію, Арсену, Бору, Кадмію, Хрому, Кобальту, Купруму, Феруму, Плюмбуму, Мангану, Молібдену, Селену, Аргентуму, Натрію, Цинку у кормах рослинного і тваринного походження, преміксах, вітамінних добавках методом оптико-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою необхідно дотримуватися таких умов:

- температура навколишнього середовища від +15°C до +35°C, оптимальний діапазон +20°C до +25°C (під час вимірювань вимагається стабільна температура);
- максимальна відносна вологість повітря від 20 % до 90 % (при 20°C);
- напруга в електричній мережі живлення АС 230В ± 10 %;
- частота 50 / 60 Гц;
- стіл у вільному доступі з усіх сторін, відстань від стіни до задньої панелі приладу – біля 1 м;

- робоча поверхня столу - стабільна, вагове навантаження не менше 300 кг а також стійка до подряпин, корозії та вологи;
- відсутність поблизу приладу джерел електромагнітного випромінення, протягів, пилу, їдких парів;
- наявність кондиціонування повітря;
- витяжна система підведена безпосередньо до витяжного фланцю *PlasmaQuant PQ 9000* та виготовлена із матеріалу стійкого до високих температур та корозії. Мінімальна продуктивність - 3,5 м³/хв, максимальна - 5,5 м³/хв (оптимально від 4,5 до 5 м³/хв);
- подача газів до приладу - по очищеним рідким азотом газовим лініям, виконаних із алюмінію. Для аналізу використовується аргон чистотою 99,998 % або краще, допустимий вміст домішок: кисень ≤ 3 ppm; азот ≤ 10 ppm; вуглеводні ≤ 0.5 ppm; вологість ≤ 5 ppm із стабільним тиском 6 бар (5 – 7 бар) при максимальному споживанні 13 л/хв.

7. ПІДГОТОВКА ЛАБОРАТОРНОГО ПОСУДУ

Для отримання достовірних результатів на вміст токсичних елементів, мікро- та макроелементів потрібно забезпечити необхідного рівня чистоту хімічного посуду (термостійких стаканів, мірних циліндрів, мірних колб, піпеток та ін.). Для досягнення цього після кожної серії досліджень проводиться деконтамінація хімічного посуду, а саме:

- новий або сильно забруднений посуд після звичайного миття в розчині мийного засобу промивають водопровідною та виполіскують дистильованою водою, а потім одноразово деіонізованою водою;

- обробка гарячим розчином азотної кислоти: помістити забруднений посуд в термостійкий хімічний стакан місткістю 1000 см³, залити розчином азотної кислоти (1:1), нагріти до кипіння і вимкнути підігрів. Витримати до повного охолодження та промити водою, прополоскати дистильованою водою, а потім – 2-3 рази деіонізоною водою.

Підготовка посуду TFM Milestone Ethnos D для СВЧ-мінералізації.

У пусті стакани TFM вносять 3 см³ деіонізованої води та 6 см³ концентрованої HNO₃, закривають, перемішують.

Установлюють стакани в камеру мікрохвильової системи, затягують динамометричним ключем. Для очистки тефлонових стаканів від органічних залишків, мінеральних включень та інших домішок використовують програму № 1 програмного забезпечення EasyWAVE або EasyCONTROL з автоклавами ротора високого тиску HPR-1000/10S

Запускають програму № 1 (Таб. 3).

Охолоджують роторну систему до кімнатної температури, видаляють рідину із стаканів.

Таблиця 3.

**Програма (№ 1) очистки стаканів TFM мікрохвильової системи
Milestone Ethnos D з програмним забезпеченням
EasyWAVE або EasyCONTROL**

Стадія	Time, min	Power, W	T ₂ , C °
1/1	2	350	80
2/1	2	160	160
3/1	5	1000	195
4/1	10	800	195

8. ЗАСОБИ ВИМІРЮВАЛЬНОЇ ТЕХНІКИ, ДОДАТКОВІ ПРИСТРОЇ ТА МАТЕРІАЛИ

- Оптико –емісійний спектрометр ICP (ICP-OES) PlasmaQuant PQ 9000 (Німеччина);
- Ваги аналітичні SHIMADZU AY 220 та ADG 500 AXIS з найбільшою межею зважування до 200 г;
- Мікрохвильовий мінералізатор Microwave Laboratory Systems - “Milestone Ethnos Easy”;
- Колби мірні 2-25-2 або 2-25-1; 2-50-2 або 2-50-1; 2-100-2 або 2-100-1; 2-1000-2 або 2-1000-1 , 2-10-2 або 2-10-1 ГОСТ 1770-74Е, або аналогічні;
- Колби пропіленові 2-500; 2-1000;
- Дозатори піпеткові “Eppendorf” 100-1000 мкл, 20-200 мкл, 500-5000 мкл, або піпетки градуйовані 1-2-1-2 або 1-2-2-2; 1-2-1-5 або 1-2-2-5; 1-2-1-10 або 1-2-2-10, ГОСТ 29227-91;
- Аргон газоподібний високої чистоти 99,998 % чистоти ГОСТ 10157-79;
- Шафа сушильна електрична загально лабораторного призначення тип “Heraeus (Т-20) Німеччина, обладнана регулятором температури, що забезпечує підтримання заданого температурного режиму до 250°C;
- Бідистилятор скляний БС, ТУ 25-11.1592-81;
- Деіонізатор для ультрочистої води;
- Циліндри 1-5 або 2-5; 1-10 або 2-10; 1-25 або 3-25; 1-50 або 3-50; 1-100 або 3-100, ГОСТ 1770-74Е;
- Лійка В-56-80, ГОСТ 25336-82Е;
- Чашки (тиглі) кварцові 50; 100; 250 см³;
- Пробірки одноразові для автосамплера;
- Скляні палички, ГОСТ 25336-82Е;
- Вортекс Біосан, Латвія;
- Фільтри беззольні паперові "синя стрічка" або фільтрувальний папір, ГОСТ 12026-76;
- Кислота азотна, чда;

– Багатоелементні та одноелементні стандартні розчини для атомно-емісійної спектрометрії (“Merck” Німеччина) з атестованим вмістом іонів;

– Вода деіонізована, ГОСТ 6709-72;

– Спирт етиловий 95 % ТУ У 46.15.398-99;

– Бача ультразвукова.

9. ЗБЕРІГАННЯ ТА ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ.

Відібрані зразки зберігаються у пробірках за температури + 4°C (±2°C) таким чином, щоб уникнути псування та змін їх складу.

Для мінералізації використовують маси наважок згідно таблиці 4.

Таблиця 4.

Маса наважки для визначення вмісту макро- і мікроелементів у кормах рослинного і тваринного походження, преміксах, вітамінних добавках для мінералізації системою Milestone Ethnos D та автоклавами ротора високого тиску HPR-1000/10S

Вид продукту	Наважка для СВЧ - мінералізації , г
Корма рослинного походження	0,8
Корма для непродуктивних тварин	0,6
Вітамінні добавки	0,6
Премікси	0,6

9.1. СВЧ – мінералізація.

Даний спосіб мінералізації застосовується для кислотного розкладання сировини на основі білків і жирів під дією мікрохвильового випромінювання з контролем температури для послідуочого визначення мікро- макроелементів оптико-емісійним спектрометричними методом з індуктивно-зв’язаною плазмою. Максимальна маса наважки необхідна для свч-мінералізації 0,6 г з точністю до 0,01 г.

9.3.1.Зважується пустий стакан TFM з СВЧ-мінералізатора на вагах з точністю до 0,01г. Обнуляються ваги.

9.3.2. Вноситься наважка зразку.

9.3.3. Додається 5 см³ концентрованої азотної кислоти (HNO₃) та 1 см³ деіонізованої води. TFM стакани вставляються в камеру мікрохвильової системи, затягуються динамометричним ключем.

9.3.3. В інший стакан (без наважки зразку) вноситься 5 см³ концентрованої азотної кислоти (HNO₃) та 1 см³ деіонізованої води (контрольна проба з реактивів).

9.3.4. Вмикається мінералізатор згідно інструкції. Для мікрохвильового розкладання проб на основі білків і жирів використовують Програму № 3 програмного забезпечення EasyWAVE або EasyCONTROL з автоклавами ротора високого тиску HPR-1000/10S (Табл.5).

Таблиця 5.

Програма (№ 2) розкладання кормів рослинного і тваринного походження, преміксів, вітамінних добавок для тварин і птиці за допомогою мікрохвильової системи Milestone Ethnos D з програмним забезпеченням EasyWAVE або EasyCONTROL

Стадія	Time, min	Power, W	T ₂ , °C
1/1	5	500	80
2/1	3	1300	160
3/1	4	1600	185
4/1	15	1200	185

9.3.5. Отриманий розчин зразку фільтрується в мірну колбу, об'єм до мітки доводимо деіонізованою водою.

10. ПІДГОТОВКА ДО ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

10.1. Приготування калібрувальних розчинів

Для приготування калібрувальних стандартів використовуються як багатоеlementні стандартні розчини (БЕС), так і одноelementні із атестованою концентрацією металів.

Робочі стандартні розчини готуються із атестованих стандартів шляхом їх розведення таким чином, щоб отримати концентрації одного порядку з верхніми межами діапазону вмісту елементів у матрицях, підготовлених по нижче описаних методиках, враховуючи наважку та кінцевий об'єм досліджуваного

розчину. Стандартні розчини (проміжні і робочі) готуються в мірних колбах після чого переносяться в поліпропіленові пробірки для зберігання.

Для розведення стандартних розчинів використовується 2 %-й розчин азотної кислоти.

10.2. Приготування розчинів реактивів.

10.2.1. Розчин азотної кислоти 1:1. Готуємо із концентрованої азотної кислоти. У мірну колбу об'ємом 1000 см³ наливаємо 500 см³ деіонізованої води і додаємо 500 см³ азотної кислоти.

10.2.2. Розчин азотної кислоти 1:2. Готуємо із концентрованої азотної кислоти. У мірну колбу об'ємом 1000 см³ наливаємо 200 см³ деіонізованої води і додаємо 100 см³ азотної кислоти.

10.2.3. Розчин азотної кислоти з масовою часткою 1 %. Готуємо із азотної кислоти з $d=1,40$ г/см³, масова частка основної речовини в якій складає 65 %. Тобто, для приготування 1 %-го розчину необхідно скласти пропорцію:

В 100 г азотної кислоти – 65 г основної речовини;

$$X - \text{в } 1\text{-му г;}$$

$$X = 1,538 \text{ г.}$$

Щоб розрахувати кількість см³ концентрованої азотної кислоти, яку необхідно взяти для приготування розчину, необхідно отриманий результат (в грамах) поділити на питому вагу кислоти ($d=1,40$):

$$1,538/1,40 = 1,098$$

Отже, щоб приготувати 100 см³ 1 % розчину азотної кислоти потрібно 1,098 см³ концентрованої азотної кислоти.

Для приготування 1000 см³ 1 % розчину азотної кислоти у мірну колбу об'ємом 1000 см³ наливаємо 200-300 см³ деіонізованої води і додаємо 11 см³ концентрованої азотної кислоти.

11. ПРОВЕДЕННЯ ВИМІРЮВАНЬ

11.1. Підготовка апаратури до вимірювань.

При підготовці до проведення вимірів виконуються наступні роботи:

11.1.1. Засоби вимірювань повинні бути повірені відповідно до вимог ДСТУ 2708-94 "Повірка засобів вимірювань. Організація і порядок проведення";

11.1.2 Підготовка оптико-емісійного спектрометра проводиться відповідно до інструкції до приладу «Руководство по эксплуатации *PlasmaQuant PQ 9000 ICP OES* спектрометр високого разрешення».

11.2. Виконання вимірювань

11.2.1. Встановлюються робочі параметри приладу, як вказано в інструкції до приладу «Руководство по эксплуатации *PlasmaQuant PQ 9000 ICP OES* спектрометр високого разрешення» та стабільний температурний режим приладу.

11.2.2. Оптимізація методу:

Параметри плазми:

Розпилюючий потік – 0,68 л/хв;

Потужність, що підводиться до плазми – 1200-1700 Вт;

Швидкість подачі розчинів – 19 об/хв (швидкий режим 78 об/хв);

Газ розпилювача 0,5 л/хв;

Допоміжний потік – 0,5 л/хв;

Газ плазми –12 л/хв.

Задають відповідну робочу конфігурацію комп'ютера (табл. 6). Систему промивають фоновим розчином з реагентом після кожного контрольного зразка.

Перед початком вимірювання проводиться аналіз багатоеlementного стандартного розчину з фіксованим вмістом елементів, як невідому пробу. Переконаються, що відхилення визначеного вмісту від істинних значень не перевищує 10 %. В іншому разі проводиться повторне налаштування та оптимізація роботи приладу. Вимірювання починають з промивання системи вводу проб фоновим розчином з реагентом та промивають її після кожної проби. Контроль з реактивів та калібрувальний стандарт аналізують через кожні 10 проб.

Таблиця 6

Рекомендовані довжини хвиль елементів

Елемент	Довжина хвилі, нм	Елемент	Довжина хвилі, нм	Елемент	Довжина хвилі, нм
Ag	328.068	Fe	259.940	Se	196.090
	338.289		238.20		203.985
Au	267.595	Hg	184.950	Si	196.028
					251.611
Al	308.215	Hf	339.980		212.412
	396.152				288.158
	167.08	K	766.490	Sn	235.848
					769.896
As	193.696	Li	460.286		283.999
	197.197				Sr
	189.042		670.784		
					460.733
B	208.959	Mg	383.826		460.733
	249.678				Ta
	247.773		285.213	Te	
					233.527
Ba	455.403		293.930		334.941
	493.409				
	313.042		204.598		336.121
					234.861
					368.520
					313.107
			818.326	Tl	190.856
Bi	223.061	Ni	234.604	V	290.882
	306.772				309.311
		Nb	309.418		310.230
					315.887
Ca	317.933		213.618	W	207.911
	393.366				214.914
			177.495		209.860
					214.438
	226.502		283.306		239.709
					228.802
Co	228.616			Zn	206.191
	230.786				213.856
		Rb	780.023		
Cr	283.563	Re	227.525		354.262
	284.325		221.426		319.198
		S	182.036		
Cu	327.396				
Ga	294.364		217.581		

11.2.3. Побудова калібрувального графіка.

Калібрувальний графік пов'язує концентрацію із стандартизованою відносною

інтенсивністю.

Побудова калібрувального графіка складається з двох етапів:

1. Створення таблиці стандартів.
2. Вимірювання стандартних розчинів.

Під час побудови калібрувальних графіків для визначення елементів вимірюємо аналітичний сигнал 2 % розчину азотної кислоти і калібрувальних розчинів елементів, приготованих у відповідності з п. 10, у порядку зростання масових концентрацій елементів, що визначаються. Важливо, щоб всі вимірювання проводились в лінійному діапазоні спектрометра і калібрувальні розчини мали з пробами ідентичний матричний склад.

На підставі виміряних інтенсивностей автоматично за допомогою програмного забезпечення будуються калібрувальні графіки залежності аналітичного сигналу від масової концентрації елементів у розчині. Кожен елемент, що визначається, має свою калібрувальну залежність.

Необхідно перевіряти калібрувальні графіки шляхом вимірювання величини інтенсивності калібрувальних розчинів. Для врахування дрейфу інтенсивностей щоденно виконується рестандартизація калібрувальних графіків по двох точках, шляхом вимірювання інтенсивностей стандартного розчину однієї з калібрувальних концентрацій.

11.2.4. Виконання аналізу.

Розчин холостої проби, калібрувальні розчини і розчини проби розпилюється у плазму в порядку зростання, одночасно вимірюючи інтенсивність аналітичних ліній елементів, що визначаються. В проміжку між вимірюваннями розпилюється розчин азотної кислоти з масовою часткою 1 %.

12. РОЗРАХУНКИ ТА ПРЕДСТАВЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

12.1. Аналітичні сигнали обробляються автоматично за допомогою програмного забезпечення оптико-емісійного спектрометра, використовуючи калібрувальні залежності, враховуючи корекцію фону, а при необхідності – взаємний вплив досліджуваних елементів. Результат вимірювання на дисплеї відповідає середньому арифметичному значенню із трьох паралельних вимірювань.

12.2. Масова концентрація елемента в пробі розраховується за формулою:

$$X = (c_x - c_k) \times V \times K / m,$$

де X - концентрація елемента в пробі, мг/кг;

c_x - концентрація елемента в досліджуваному розчині, мг/дм³;

c_k - концентрація елемента в контролі реактивів, мг/дм³;

V - об'єм досліджуваного розчину, см³;

K - коефіцієнт розведення;

m – маса наважки, г.

13. КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ВИПРОБУВАНЬ.

13.1. Для контролю калібрувальних графіків використовуються стандартні розчини.

13.2. При рутинних аналізах слід використовувати сертифіковані референс-матеріали із атестованим вмістом елементів, результати вимірювань таких матеріалів мають бути в межах допустимих границь.

13.3. У разі відсутності сертифікованих референс-матеріалів, контроль слід проводити з використанням стандартних зразків (проба з добавкою). Повернення добавки має бути в межах, відповідно до чинної документації (100 % ±20).

13.4. Результати контролю необхідно заносити до графіків відображення проценту повернення чи карт Шухарта для відслідковування якості випробувань.

13.5. Один раз на квартал проводити дослідження зразку, що досліджувався раніше.

13.6. Приймати участь у між лабораторних раундах професійного тестування не менше одного разу на рік.

14. ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИПРОБУВАНЬ.

Роздруківки приладу підшиваються в папку “Результати досліджень”.

В роздруківках мають бути відображені наступні дані :

- реєстраційний номер зразка ;
- дата проведення вимірювань;

- маса аналітичної наважки, взята для дослідження (мл);
- об'єм розчину золи;
- концентрація елементів в досліджуваному зразку за даними приладу (мкг/дм³);
- П.І.Б. оператора(ів).

Звіти про результати досліджень оформляються із зазначенням невизначеності вимірювань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Determination of 27 Elements in Animal Feed by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Thomas King. November 2018 Journal of AOAC International 102(2). DOI:10.5740/jaoacint.18-0198

Metals determination by microwave digestion ICP-OES of some dietary supplements and diet products in Turkey. Hale Seçilmiş Canbay, Mehmet Akif Ersoy University, M. Doğantürk. January 2017. DOI:10.12973/ejac.2017.00143a

Determination of Elemental Composition of Animal Feed by ICP-OES According to EN 15621

Benefits of a vertically oriented torch— fast, accurate results, even for your toughest samples, Agilent publication 2016, 5991-4854EN

Reduce costs and boost productivity with the Advanced Valve System (AVS) 6 or 7 port switching valve system, Agilent publication 2016, 5991-6863EN

AOAC 985.01 Metals and Other Metals in Plants and Pet Foods, AOAC International, 2005 Fitted Background Correction (FBC) - fast, accurate and fully automated background correction, Agilent publication 2016, 5991-4836EN

Real-time spectral correction of complex samples using FACT spectral deconvolution software, Agilent publication 2016, 5991-4837EN

Determination of 27 Elements in Animal Feed by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Thomas King and Robert Sheridan. New York State Department of Agriculture and Markets Food Laboratory, 1220 Washington Ave, Albany, King & Sheridan: Journal of AOAC International Vol. 102, No. 2, 2019

Determination of silver in biological samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry based on Zeman effect background correction and matrix modification. Методика розроблена Секцією Досліджень Молекулярної і Клінічної Медицини, Медичний Відділ, Університет Bergen, N-5016 Haukeland Sykehus, Норвегія.

Determination of silver in Blood, Urine and Tissues of Volunteers and Burn Patients. Методика розроблена медичним університетом, відділ біохімії, Мельбурн, Вікторія 3181, Австралія.

Determination of Trace Elements in Biological Fluids N. B. Ivanenko, A. A. Ganeev, N. D. Solovyev, and L. N. Moskvina St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia Received May 24, 2010; in final form, February 17, 2011

Development and Validation of an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) Method for Quantitative Analysis of Platinum in Plasma, Urine, and Tissues Applied Spectroscopy 2016, Vol. 70(9) 1529–1536 The Author(s) 2016. DOI: 10.1177/0003702816662607

Анализ микроэлементов ICP-MS в сыворотке и цельной крови. Нико Лаур, Ральф Киншерф, Каролина Помыткина, Ларс Кайзер, Отто Кнес, Ханс-Петер. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0233357>

ДСТУ ISO 11885:2005 „Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спект-рометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою”.

ISO 5667-3:1994 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.

ДСТУ 7670:2014 “Сировина і продукти харчові. Готування проб. Мінералізація для визначення вмісту токсичних елементів”.

RESEARCH OF CONTENTS OF HEAVY METALS IN THE BLACK SOIL AND WHEAT OF WINTER-ANNUAL USING THE METHOD INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (ICP-AES)

ЧЕЧЕТ Ольга Миколаївна,
кандидат ветеринарних наук, директор ДНДІЛДВСЕ,

ШУЛЯК Світлана Валеріївна,
кандидат ветеринарних наук, завідувач науково-дослідного хіміко-
токсикологічного відділу ДНДІЛДВСЕ,

ГАЙДЕЙ Ольга Сергіївна,
кандидат ветеринарних наук, заступник директора з наукової роботи
ДНДІЛДВСЕ,

БАРДИК Іван Юрійович,
молодший науковий співробітник лабораторії атомно-абсорбційної
спектрометрії науково-дослідного хіміко-токсикологічного відділу
ДНДІЛДВСЕ,

ДОБРОЖАН Юлія Володимирівна,
кандидат ветеринарних наук, начальник лабораторії атомно-абсорбційної
спектрометрії науково-дослідного хіміко-токсикологічного відділу
ДНДІЛДВСЕ,

МАСЛЮК Алла Володимирівна
начальник лабораторії фізико-хімічних досліджень науково-дослідного
хіміко-токсикологічного відділу ДНДІЛДВСЕ

КОВАЛЕНКО Вячеслав Леонідович
доктор ветеринарних наук, професор, головний науковий співробітник
ДНДІЛДВСЕ

**МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
ВИЗНАЧЕННЯ МІКРО- ТА МАКРОЕЛЕМЕНТІВ У КОРМАХ
РОСЛИННОГО І ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ, КОРМОВІЙ
СИРОВИНІ, ПРЕМІКСАХ, ВІТАМІННИХ ДОБАВКАХ ДЛЯ ТВАРИН І
ПТИЦІ МЕТОДОМ ОПТИКО-ЕМІСІЙНОЇ ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЇ
ПЛАЗМИ**

В авторській редакції

Підписано до друку __.__.____ р. Формат _____
Папір друк. № 2. Друк офсетний. Ум. друк. арк. ____
Тираж _____ прим. Зам. №__

Видавець: (назва підприємства)
(поштова адреса видавця)
Тел.: (телефони видавця)
E-mail: (електронна пошта видавця)