

DIN EN 13368-3



ICS 65.080

**Düngemittel –
Bestimmung von Chelatbildnern in Düngemitteln mit Chromatographie –
Teil 3: Bestimmung von [S,S]-EDDS mit Ionenpaarchromatographie;
Deutsche Fassung EN 13368-3:2017**

Fertilizers –

Determination of chelating agents in fertilizers by chromatography –

Part 3: Determination of [S,S]-EDDS by ion pair chromatography;

German version EN 13368-3:2017

Engrais –

Détermination des agents chélatants dans les engrais par chromatographie –

Partie 3: Détermination du [S,S]-EDDS par chromatographie d'appariement d'ions;

Version allemande EN 13368-3:2017

Gesamtumfang 23 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 13368-3:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche/nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-03-02 AA „Düngemittel“ des DIN-Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

DIN EN 13368 besteht unter dem allgemeinen Titel *Düngemittel — Bestimmung von Chelatbildnern in Düngemitteln mit Chromatographie* aus den folgenden Teilen:

- Teil 1: *Bestimmung von EDTA, HEEDTA und DTPA mit Ionenchromatographie*
- Teil 2: *Bestimmung von Fe-chelatisiertem [o,o] EDDHA, [o,o] EDDHMA und HBED, oder der Summe der Chelatbildner, mit Ionenpaarchromatographie*
- Teil 3: *Bestimmung von [S,S]-EDDS mit Ionenpaarchromatographie*

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2:1994 siehe DIN ISO 5725-2:2002-12

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2:2002-12, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)*

Deutsche Fassung
Düngemittel —
Bestimmung von Chelatbildnern in Düngemitteln
mit Chromatographie —
Teil 3: Bestimmung von [S,S]-EDDS mit
Ionenpaarchromatographie

Fertilizers —
Determination of chelating agents in fertilizers
by chromatography —
Part 3: Determination of [S,S]-EDDS by ion
pair chromatography

Engrais —
Détermination des agents chélatants dans
les engrais par chromatographie —
Partie 3: Détermination du [S,S]-EDDS par
chromatographie d'appariement d'ions

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 25. September 2017 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	3
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung.....	5
5 Störungen.....	5
6 Reagenzien	5
7 Geräte.....	7
8 Probenahme und Probenvorbereitung.....	7
9 Durchführung	7
9.1 Herstellung der Probenlösung.....	7
9.2 Herstellung der Kalibrierlösungen	8
9.3 Chromatographische Analyse	9
10 Angabe der Ergebnisse	12
10.1 Massenanteil des Chelatbildners [S,S]-EDDS.....	12
10.2 Fe-chelatisiert durch [S,S]-EDDS (nur für Fe-[S,S]-EDDS-Einnährstoffdünger).....	12
11 Präzision	12
11.1 Ringversuch	12
11.2 Wiederholpräzision.....	13
11.3 Vergleichpräzision.....	13
12 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) Statistische Ergebnisse des im Jahr 2016 durchgeführten Ringversuchs	14
A.1 Untersuchungsproben.....	14
A.2 Durchführung des Ringversuchs.....	14
A.3 Ergebnisse und statistische Auswertung.....	14
Anhang B (informativ) Allgemeines Verfahren zur Bestimmung der titrimetrischen Reinheit der Chelatbildner unter Anwendung eines photometrischen Titrierautomaten	17
Anhang C (informativ) Polarimetrische Bewertung der Isomerenreinheit der EDDS Handelsdüngemittel.....	18
Anhang D (informativ) Vollständige Bezeichnung der Chelatbildner	20
Literaturhinweise	21

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 13368-3:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 2018, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2018 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone CEN erteilt haben.

Die Europäische Norm EN 13368, *Düngemittel — Bestimmung von Chelatbildnern in Düngemitteln mit Chromatographie* besteht aus folgenden Teilen:

- Teil 1: *Bestimmung von EDTA, HEEDTA und DTPA mit Ionenchromatographie*
- Teil 2: *Bestimmung von Fe-chelatisiertem [o,o] EDDHA, [o,o] EDDHMA und HBED, oder der Summe der Chelatbildner, mit Ionenpaarchromatographie*
- Teil 3: *Bestimmung von [S,S]-EDDS mit Ionenpaarchromatographie*

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur chromatographischen Bestimmung des Chelatbildners [S,S]-EDDS in Düngemitteln fest. Das Verfahren erlaubt die Identifizierung und die Bestimmung der Gesamtkonzentration der wasserlöslichen Fraktion dieses Chelatbildners. Es dient jedoch nicht dazu, zwischen der freien Form und der metallgebundenen Form des Chelatbildners zu unterscheiden.

Dieses Verfahren ist anwendbar für EG-Düngemittel, die Chelate eines oder mehrerer der folgenden Spurennährstoffe enthalten: Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan und Zink, die der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 [4] unterliegen. Es gilt für einen Massenanteil an chelatisiertem Metall von mindestens 0,35 %.

ANMERKUNG Die Substanz EDDS (Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure) existiert in mehreren unterschiedlichen stereoisomeren Formen. [S,S] (mit CAS-Nummer 20846-91-7), [R,R] und [R,S] optische Isomere sind möglich. [S,S] und [R,R] sind Spiegelbilder mit gleichen chemischen Eigenschaften. Jedoch ist nur das [S,S]-Isomer biologisch abbaubar. Wenn beide vorliegen, bilden sie ein racemisches Gemisch. Das [R,S]-Isomer (das meso-Isomer) ist nur langsam biologisch abbaubar.

Nur das [S,S]-EDDS-Isomer ist durch die Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 zulässig. Da das Cu-Chelat des [R,R]-EDDS-Isomers die gleiche Stabilität aufweist wie das des [S,S]-EDDS-Isomers, sollten beide koeluieren. Das Fehlen von [R,S]-EDDS weist darauf hin, dass nur ein reines Isomer ([S,S] oder [R,R]) vorliegt. Eine zusätzliche, auf Polarimetrie basierende Prüfung kann angewendet werden, um die optische Aktivität der Probe oder des Standards festzustellen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 1482-2, *Düngemittel und Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Probenahme und Proben-vorbereitung — Teil 2: Probenvorbereitung*

EN 12944-1:1999, *Düngemittel und Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Wörterbuch — Teil 1: Allgemeine Begriffe*

EN 12944-2:1999, *Düngemittel und Calcium-Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Wörterbuch — Teil 2: Begriffe für Düngemittel*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 12944-1:1999 und EN 12944-2:1999.

4 Kurzbeschreibung

Die durch [S,S]-EDDS gebundenen Spurennährstoffe, die in einem wässrigen Extrakt der Probe vorliegen, werden durch Cu(II) ersetzt. Die Cu(II)-Chelate werden abgetrennt und mittels isokratischer Ionenpaar-Hochleistungs-Flüssigchromatographie bestimmt. Wenn ein Kupferchelate (Anion) zu einer polaren Flüssigkeit (Elutionsmittel) gegeben wird, die ein großes Kation enthält, bildet sich ein Ionenpaar. Dieses Ionenpaar wird durch eine apolare feste Phase (stationäre Phase) zurückgehalten. Die Stärke der Rückhaltung hängt von der Größe des Moleküls und dessen Acidität ab. In Abhängigkeit vom Chelatbildner steht folglich jedes Kupferchelate für eine charakteristische Retentionszeit und wird von den anderen in der Probe vorliegenden Substanzen abgetrennt. Die Trennung erfolgt auf einer Umkehrphasen-Quarzsäule und mit einer wässrigen Lösung von TBA⁺ (Tetrabutylammonium) und Kupferacetat sowie Methanol als Elutionsmittel. Der Nachweis erfolgt photometrisch bei 254 nm.

Ein Derivatisierungsverfahren sollte eingesetzt werden, um die Cu-Chelate zu bilden, und so wird der Chelatbildner durch die hier festgelegte isokratische Ionenpaar-Hochleistungs-Flüssigchromatographie bestimmt.

5 Störungen

Es wurden keine Störungen nachgewiesen. Metallchelate mit [o,o] EDDHA, [o,o] EDDHMA, HBED, EDDHSA, EDTA, DTPA, HEEDTA, IDHA, [o,p] EDDHA, Ligninsulfonaten und Heptagluconat sowie die Chelatbildner verursachen keine Störungen, da sie nach der Cu-Derivatisierung von Cu-[S,S]-EDDS getrennt werden. Da die Retentionszeiten vom Säulentyp abhängen, sollte jede Störung dahingehend überprüft werden, ob eine Vermischung mit anderen Chelatbildnern oder Komplexbildnern möglich ist.

Bezüglich der vollständigen Bezeichnungen der in diesem Dokument verwendeten Abkürzungen der Chelatbildner siehe Anhang D.

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Alle Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sein. Das für die Herstellung von Elutionsmitteln, Standards und Probenlösungen verwendete Wasser muss der Qualität 1 nach EN ISO 3696 entsprechen, entgast und frei von organischen Verunreinigungen sein. Falls bei der Herstellung von Standardlösungen Produkte mit einer angegebenen Reinheit von weniger als 99 % verwendet werden, sollte eine entsprechende Korrektur erfolgen, um exakt die geforderte Konzentration in der Lösung zu erhalten.

Wenn Zweifel an der Reinheit der Standardsubstanz bestehen, ist es notwendig, diese zu bestimmen.

Für die Bestimmung ihrer Konzentration kann ein titrimetrisches Verfahren verwendet werden. Siehe Anhang B für ein photometrisches Verfahren unter Anwendung eines Titrierautomaten. Manuelle Titration kann auch ausreichend sein.

Die Isomerenreinheit kann mithilfe des in Anhang C angegebenen Verfahrens überprüft werden.

6.2 Natriumhydroxidlösung, $c(\text{NaOH}) = 0,15 \text{ mol/l}$.

3,0 g NaOH in Form von Plättchen werden in einem 500-ml-Messkolben in Wasser (6.1) gelöst. Die Lösung wird bis zur Marke aufgefüllt und homogenisiert.

Die Aufnahme von CO₂ aus der Luft sollte sorgfältig vermieden werden. Andernfalls kann die Auflösung des Chelatbildners (siehe 6.6) unvollständig sein.