

DIN EN 16963

ICS 65.080

**Düngemittel –
Bestimmung von Bor, Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink
mit ICP-AES;
Deutsche Fassung EN 16963:2018**

Fertilizers –
Determination of boron, cobalt, copper, iron, manganese, molybdenum and zinc using
ICP-AES;
German version EN 16963:2018

Engrais –
Dosage du bore, du cobalt, du cuivre, du fer, du manganèse, du molybdène et du zinc par
ICP-AES;
Version allemande EN 16963:2018

Gesamtumfang 30 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16963:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

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

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

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

Deutsche Fassung

Düngemittel —
Bestimmung von Bor, Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan,
Molybdän und Zink mit ICP-AES

Fertilizers —

Determination of boron, cobalt, copper, iron,
manganese, molybdenum and zinc using ICP-AES

Engrais —

Dosage du bore, du cobalt, du cuivre, du fer, du
manganèse, du molybdène et du zinc par ICP-AES

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 15. Oktober 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
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Störungen	5
5.1 Allgemeines	5
5.2 Spektrale Störungen (Interferenzen)	6
5.3 Transportstörungen	6
5.4 Anregungsstörungen	6
5.5 Chemische Störungen	6
5.6 Störungen durch den Memory-Effekt	6
6 Reagenzien	6
7 Geräte	7
8 Durchführung	8
8.1 Herstellung der Prüf- und Blindlösung	8
8.2 Herstellung der Kalibrierlösungen	8
8.3 Messung	8
8.3.1 Gerätebedingungen	8
8.3.2 Optimierung der Gerätebedingungen	9
8.3.3 Störungen	9
8.3.4 Matrixeffekte	9
8.3.5 Aufstocken	10
9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	11
10 Präzision	12
10.1 Ringversuche	12
10.2 Wiederholpräzision	12
10.3 Vergleichpräzision	12
11 Prüfbericht	16
Anhang A (informativ) Statistische Ergebnisse des Ringversuchs	17
Literaturhinweise	28

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16963:2018) 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 Juli 2018, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juli 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.

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.

Einleitung

Die Erarbeitung dieses Dokuments beruht auf einem Normungsauftrag, der CEN von der Europäischen Kommission und der Europäischen Freihandelszone (Normungsauftrag M/335) bezüglich der Modernisierung der Verfahren zur Untersuchung von Düngemitteln im Rahmen der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 [1] erteilt wurde.

Dieses Dokument ist Teil eines modularen Ansatzes und betrifft den analytischen Messschritt. „Modular“ bedeutet, dass eine Prüfnorm einen bestimmten Schritt bei der Beurteilung einer Eigenschaft und nicht die gesamte Messkette behandelt. Die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) wird verbreitet angewendet und ist heutzutage in vielen Laboratorien ein gängiges Verfahren. Die Europäische Norm kann für die Bestimmung von Bor, Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink in allen nach EN 16962 und EN 16964 hergestellten Extrakten angewendet werden. Das Verfahren kann auf mineralische Düngemittel mit Spurennährstoffgehalten von $\leq 10\%$ sowie von $> 10\%$ angewendet werden.

Der Ringversuch spiegelt die Gesamtmesspräzision des Verfahrens zur Bestimmung einzelner Spurennährstoffe in Wasser- und Königswasserextrakten, einschließlich der Extraktionsschritte, wider.

WARNUNG — Die Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische Norm beansprucht nicht, sämtliche mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme, soweit diese gegeben sind, zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, die angemessenen Maßnahmen in Bezug auf den Gesundheits- und Arbeitsschutz einzuleiten und die Einhaltung jeglicher nationaler gesetzlicher Vorschriften sicherzustellen.

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass nach dieser Europäischen Norm durchzuführende Prüfungen von angemessen ausgebildetem Personal vorgenommen werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von Bor, Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink in Düngemittlextrakten mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) fest.

Dieses Verfahren ist auf Wasser- und Königswasserextrakte von Düngemitteln anwendbar, die nach EN 16962 und/oder EN 16964 erhalten wurden.

ANMERKUNG In den meisten Fällen wird das Vorhandensein geringer Mengen organischer Stoffe die Bestimmung mit ICP-AES nicht beeinträchtigen, und es ist daher nicht notwendig, die Beseitigung organischer Verbindungen anzuwenden.

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

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

EN 16962, *Düngemittel — Extraktion wasserlöslicher Spurennährstoffe aus Düngemitteln und Beseitigung organischer Verbindungen aus Düngemittlextrakten*

EN 16964, *Düngemittel — Extraktion von Gesamtpurennährstoffen aus Düngemitteln mit Königswasser*

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 und EN 12944-2.

4 Kurzbeschreibung

Das Verfahren beruht auf der ICP-AES-Messung der Konzentration von Bor, Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink in Düngemittlextrakten, die nach EN 16962 oder EN 16964 hergestellt wurden. Die Elemente werden nach angemessener Verdünnung der Extrakte bestimmt. Die Lösung wird durch einen Zerstäuber des ICP-AES-Instruments dispergiert, und das gebildete Aerosol wird in das Plasma transportiert. Das über ein Hochfrequenzfeld induktiv gekoppelte Argonplasma, in dem die Atome oder Ionen bei hoher Temperatur angeregt werden, erzeugt elementspezifische Emissionsspektren. Die Emissionsspektren werden in einem Spektrometer gestreut und die Intensitäten der Emissionslinien werden mittels photosensitiver Geräte aufgezeichnet. Multielementbestimmungen können mit sequentiellen oder simultanen optischen Systemen und axialer oder radialer Betrachtung des Plasmas durchgeführt werden.

5 Störungen

5.1 Allgemeines

Störungen und Matrixeffekte müssen erkannt und durch geeignete Maßnahmen auf ein Mindestmaß begrenzt werden. Es gibt mehrere Arten von Störungen — siehe 5.2 bis 5.6.

5.2 Spektrale Störungen (Interferenzen)

Spektrale Störungen beruhen auf der unvollständigen Trennung der vom Analyt emittierten Strahlung von anderen erfassten Strahlungsquellen. Spektrale Störungen werden durch die Untergrundemission von kontinuierlichen oder auf Rekombination zurückzuführenden Phänomenen, durch Streulicht, welches einen erhöhten Untergrund oder eine Überlagerung der Spektrallinien von einem anderen Element verursacht, oder durch nicht aufgelöste Überlagerung von Molekülbandenspektren hervorgerufen. Untergrundstrahlung und Streulicht können üblicherweise durch Subtraktion der neben dem Wellenlängenpeak des Analyten gemessenen Untergrundemission kompensiert werden. Um eine ansteigende Untergrundverschiebung zu korrigieren, werden zwei Untergrundkorrekturpunkte auf jeder Seite des Peaks verwendet. Ein Anstieg des Untergrunds ist bei Messgeräten mit axialer Betrachtung intensiver. Die Untergrundkorrektur ist bei einer Linienverbreiterung, bei der die Messung der Untergrundkorrektur das Analysenergebnis eigentlich vermindern würde, nicht erforderlich. Bei einer Überlagerung der Spektrallinien liegt die Wahl einer alternativen Linie am nächsten. Ist dies nicht möglich, können mathematische Korrekturverfahren (z. B. Verfahren der Interelementkorrektur, Multikomponenten-Spektral-Fitting) zum Kompensieren der Störung angewendet werden. Diese Korrekturverfahren sind üblicherweise Teil der Gerätesoftware.

5.3 Transportstörungen

Transportstörungen beruhen auf Unterschieden in den Eigenschaften der Probenlösungen und der Kalibrierlösungen (Viskosität, Oberflächenspannung, Dichte, Gehalt an gelösten Stoffen, Art und Konzentration der Säuren). Demzufolge ändern sich die Zufuhr der Lösung zum Zerstäuber, der Wirkungsgrad der Zerstäubung und die Tropfengrößenverteilung des Aerosols, was dann zur Änderung der Empfindlichkeit führt. Auf diesen Störungen beruhende Fehler können durch Verdünnung der Lösungen, Matrixangleichung, Standardaddition oder internen Standard beseitigt werden.

5.4 Anregungsstörungen

Anregungsstörungen werden einer Änderung der Anregungsbedingungen im Plasma, insbesondere durch die Gegenwart leicht ionisierbarer Elemente, zugeschrieben. Die Störungen hängen von den Betriebsbedingungen des Plasmas ab (z. B. Leistung, Probenzufuhr, Gas-Durchflussmenge, Betrachtungshöhe) und unterscheiden sich von Element zu Element. Eine Verbesserung der Plasmabedingungen kann daher die Anregungsstörungen vermindern. Andere Möglichkeiten bestehen in der Verdünnung der Lösungen, der Matrixangleichung oder dem Standardadditionsverfahren.

5.5 Chemische Störungen

Chemische Störungen sind bei der ICP-AES-Technik nicht signifikant, können aber im Fall des Auftretens durch sorgfältige Auswahl der Betriebsbedingungen (z. B. Hochfrequenzleistung, Betrachtungsposition, Gas-Durchflussmenge usw.) minimiert werden.

5.6 Störungen durch den Memory-Effekt

Störungen durch den Memory-Effekt entstehen, wenn Analyten aus einer vorangegangenen Probe zu den in einer neuen Probe gemessenen Signalen beitragen. Die Möglichkeit für Störungen durch den Memory-Effekt sollte innerhalb des Analysenverlaufs berücksichtigt und geeignete Spülschritte und Spülzeiten sollten angewendet werden. Insbesondere die von Bor hergerufenen Memory-Effekte sind in der Literatur ausführlich beschrieben und diese Störquelle kann erheblich sein, wenn Proben mit hohen Bor-Konzentrationen analysiert werden.

6 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen einen anerkannten analytischen Reinheitsgrad und eine vernachlässigbare Konzentration des zu bestimmenden Elements im Vergleich zur niedrigsten Konzentration dieses Elements in der Probenlösung haben.

6.1 Wasser, Qualität 2 nach EN ISO 3696, frei von Spurennährstoffen.

6.2 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 14,3 \text{ mol/l}$; $\rho = 1,4 \text{ g/ml}$.

6.2.1 Verdünnte Salpetersäurelösung, $c(\text{HNO}_3) = 5 \text{ mol/l}$.

350 ml Salpetersäure (6.2) werden zu 650 ml Wasser (6.1) gegeben.

6.2.2 Verdünnte Salpetersäurelösung, $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol/l}$.

35 ml Salpetersäure (6.2) werden zu 1 l Wasser (6.1) gegeben.

6.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$; $\rho = 1,18 \text{ g/ml}$.

6.4 Gemischte Lösung, 0,8 mol/l Salpetersäure und 1,8 mol/l Salzsäure.

150 ml Salzsäure (6.3) und 56 ml Salpetersäure (6.2) werden zu 800 ml Wasser (6.1) gegeben.

6.5 Standard-Stammlösungen, Bor-, Cobalt-, Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Molybdän- und Zink-Standard-Stammlösungen, $\rho = 1\,000 \text{ mg/l}$ für jedes Element.

Sowohl Einelement-Stammlösungen als auch Mehrelement-Stammlösungen mit geeigneter Spezifikation, die die verwendete Säure und das Herstellungsverfahren angibt, sind im Handel erhältlich. Mehrelement-Stammlösungen sind üblicherweise mit einer jeweiligen Massenkonzentration von $\rho = 100 \text{ mg/l}$ für jedes Element erhältlich. Diese Lösungen werden für mehr als 1 Jahr als stabil erachtet, jedoch sollten in Bezug auf die zugesicherte Stabilität die Empfehlungen des Herstellers berücksichtigt werden. Alternativ dürfen die Stammlösungen durch Lösen hochreiner Metalle hergestellt werden.

6.5.1 Standardlösung, $\rho = 100 \text{ mg/l}$ des Elements.

Es sind im Handel erhältliche Mehrelementlösungen mit dieser Konzentration für jedes Element zu verwenden, oder 10 ml der jeweiligen Element-Stammlösung (6.5) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Nach Zugabe von 10 ml Salpetersäurelösung (6.2.1) wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gründlich durchmischt. Diese Lösung wird zum Herstellen der aufgestockten Prüflösungen und Kalibrierlösungen verwendet.

6.6 Argon, Reinheit 99,95 % oder besser.

7 Geräte

7.1 Übliche Laborglasgeräte.

7.2 Optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma.

WARNUNG — Es ist unbedingt erforderlich, dass die Sicherheitsanweisungen des Herstellers bei der Verwendung dieses Gerätes genau eingehalten werden.

Das ICP-Atomemissionsspektrometer besteht aus einem Probenaufgabesystem, dem Plasma als Anregungsquelle, einem optischen System, einem Detektor und einem Computer mit geeigneter Software. Die Probe wird vom Aufgabesystem (Rotationsschlauchpumpe, Zerstäuber und eine Sprühkammer) zur Plasmafackel transportiert. Um die Plasmafackel ist eine wassergekühlte RF-Spule angeordnet. Gewöhnlich wird eine Frequenz von 27 MHz bis 56 MHz mit einer Leistung von 600 W bis 2 000 W verwendet. Die Emission vom Plasma kann entweder von der Seite (radial) oder von der zentralen Symmetrieachse der Fackel (axial) aus betrachtet werden. Die axiale Betrachtung ergibt auf Grund der erhöhten Betrachtungsweglänge der normalen analytischen Zone des Plasmas eine höhere Signalintensität, jedoch wird häufig auch ein Anstieg von Störungen beobachtet. Die Spektrallinien werden entweder in sequentieller oder simultaner Weise gemessen und aufgezeichnet.