

DIN 10063



ICS 65.080

Einsprüche bis 2021-06-12

Entwurf**Düngemittel –
Bestimmung ausgewählter Elemente mittels Massenspektrometrie mit
induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)**

Fertilizers –

Determination of selected elements by inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

Engrais –

Détermination des éléments sélectionnés par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-02-12 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin oder Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 19 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)



Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Prinzip	4
5 Reagenzien	4
6 Geräte und Ausrüstung	5
7 Durchführung	5
7.1 Extraktion mit Königswasser	5
7.2 Vorbereitung des Messgeräts	6
7.3 Vorbereitung der Messlösungen	6
7.4 Bestimmung von Quecksilber	6
7.5 Kalibrierung	7
7.6 Empfohlene Messisotope für Quadrupol-ICP-MS-Geräte	7
7.7 Empfohlene Messisotope für Sektorfeld-ICP-MS-Geräte	8
7.8 Arbeitsbereich	9
7.9 Qualitätssicherung	10
8 Berechnung	11
9 Validierung	12
Anhang A (informativ) Ergebnisse des Validierungsringversuchs	13
A.1 Statistische Daten des Validierungsringversuchs 168/2017/QM	13
Literaturhinweise	19

Tabellen

Tabelle 1 — Empfohlene Analytisisotope, ausgewählte isobare und Molekülioneninterferenzen sowie empfohlene Techniken zur Interferenzminimierung für Quadrupolgeräte	7
Tabelle 2 — Empfohlene Analytisisotope, ausgewählte isobare und Molekülioneninterferenzen sowie empfohlene Techniken zur Interferenzminimierung für Sektorfeldgeräte	8
Tabelle 3 — Erfolgreich getesteter Arbeitsbereich	9
Tabelle A.1 — Arsen	13
Tabelle A.2 — Cadmium	14
Tabelle A.3 — Cobalt	14
Tabelle A.4 — Chrom	14
Tabelle A.5 — Kupfer	15
Tabelle A.6 — Eisen	15
Tabelle A.7 — Quecksilber	15
Tabelle A.8 — Mangan	16
Tabelle A.9 — Molybdän	16
Tabelle A.10 — Nickel	16
Tabelle A.11 — Blei	17
Tabelle A.12 — Selen	17
Tabelle A.13 — Thallium	17
Tabelle A.14 — Uran	18
Tabelle A.15 — Vanadium	18
Tabelle A.16 — Zink	18

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 057-03-02 AA „Düngemittel“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) auf der Grundlage der VDLUFA-Verbandsmethode „Bestimmung von ausgewählten Elementen in Düngemitteln mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)“ (Methodenbuch VII, 2.2.3.3 (2019)) erarbeitet.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung von Elementen aus dem Königswasserextrakt in Düngemitteln mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) fest. Dieses Verfahren wurde für Arsen (As), Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Quecksilber (Hg), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Blei (Pb), Selen (Se), Thallium (Tl), Uran (U), Vanadium (V) und Zink (Zn) validiert. Die Elementpalette kann auf der Basis einer erfolgreichen laborinternen Validierung erweitert werden.

Dieses Verfahren ist auf Königswasserextrakte von Düngemitteln anwendbar, die nach DIN EN 16964 erhalten wurden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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).

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

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

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN EN 12944-2.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>

— DKE-IEV: verfügbar unter <http://www.dke.de/DKE-IEV>

4 Prinzip

Die Elemente in der Düngemittelprobe werden unter Verwendung von Königswasser unter Rückflussbedingungen extrahiert. Die Massenkonzentrationen der genannten Elemente in der Extraktionslösung werden mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt. Zur Reduzierung auftretender Interferenzen können mathematische Korrekturverfahren, physikalische und chemische Methoden sowie die hochauflösende Sektorfeldtechnik eingesetzt werden.

5 Reagenzien

Es sind nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit und Wasser der Qualität 2 nach DIN ISO 3696 zu verwenden.

5.1 Salpetersäure (HNO_3), $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$, $w = 65 \%$

5.2 ICP-MS-Spüllösung: 10 ml Salpetersäure (5.1) werden mit Wasser auf 1 000 ml verdünnt. Bei Bedarf können auch höhere Konzentrationen verwendet werden (z. B. 20 ml Salpetersäure/1 000 ml Wasser).

5.3 Salzsäure (HCl), $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$, $w = 37 \%$, geeignet zur Quecksilberbestimmung.

5.4 Einzel- und Multielementstandards für ICP-MS

Bei der Herstellung von Verdünnungen ist darauf zu achten, dass geeignete Volumina pipettiert werden. Werden die Multielementstandards aus Einzelementlösungen hergestellt, ist bei der Zusammenstellung auf chemische Verträglichkeit und die notwendige Reinheit (Spezifikation) zu achten.

5.5 Interne Standards: Zur Anwendung können ein oder mehrere interne Standards kommen. Bewährt haben sich Ge, (In), Re, Rh und Sc. In Gegenwart hoher Gehalte an Zinn in der Messlösung ist Indium (In) nicht geeignet.

5.6 Optimierungslösungen (Tuninglösungen) nach Herstellervorgaben zur Geräteoptimierung.

5.7 Goldchlorid-Lösung (AuCl_3) in 10 % HCl, $\rho = 10 \text{ g Au/l}$.

5.8 Gold-Stabilisierungslösung, $\rho = 200 \text{ mg Au/l}$: In einem 500 ml-Messkolben werden 200 ml Wasser vorgelegt. Anschließend werden 250 ml konzentrierte Salzsäure (5.3) und 10 ml einer Goldchlorid-Lösung (5.7) pipettiert und der Messkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

5.9 L-Cystein

Cystein wird im Handel überwiegend für biochemische Anwendungen angeboten. Bei keinem Produkt ist der Quecksilbergehalt spezifiziert. Da die Hg-Gehalte chargenabhängig stark schwanken können, muss jede neue Charge Cystein auf ihren Quecksilbergehalt kontrolliert werden. Die Quecksilbergehalte sollten unter 5 ppb liegen.

5.10 Argon (Reinheit: mind. 99,996 %).

5.11 Gase für Reaktions- und Kollisionszellen (z. B. He, O_2 , H_2 , NH_3 , CH_4).

6 Geräte und Ausrüstung

6.1 Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

6.2 Messkolben, empfohlen aus PFA, FEP oder PTFE

6.3 Pipetten

6.4 Schraubflaschen, geeignet zur Spurenanalyse, z. B. PFA, FEP, PTFE oder HD-PE

6.5 Messröhrchen, geeignet zur Spurenanalyse, z. B. PFA, FEP, PTFE

6.6 Waage, Ablesbarkeit 0,1 mg

6.7 Aufschlussapparatur, temperaturgeregelt, bestehend aus Heizquelle, Reaktionsgefäß und Rückflusskühler

Es wird die Verwendung eines Absorptionsgefäßes empfohlen. Das Volumen des Reaktionsgefäßes muss mindestens das Fünffache des Volumens an Königswasser betragen.

7 Durchführung

7.1 Extraktion mit Königswasser

Die Extraktion der Elemente mittels Königswasser erfolgt nach DIN EN 16964. Wird ein anderes Extraktionsverfahren angewendet, so ist dies im Prüfbericht anzugeben.

7.2 Vorbereitung des Messgeräts

Die quantitative Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Extraktionslösungen mittels ICP-MS erfolgt gegen Bezugslösungen (5.4).

Die Optimierung und Überprüfung des ICP-MS erfolgt entsprechend der Bedienungsanleitung des Herstellers. Dabei ist auf ausreichende Empfindlichkeit, Signalstabilität, niedrige, möglichst konstante Oxidbildungsraten und einen niedrigen Anteil an doppelt geladenen Ionen zu optimieren. Bei der Verwendung von hochauflösenden Sektorfeldgeräten ist zusätzlich auf eine ausreichende Auflösung zu achten.

In der mittleren Auflösung ($m/\Delta m = 4\,000$) muss $^{56}\text{Fe}^+$ ($m/z = 55,934\,94$) von der Störung durch $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ($m/z = 55,957\,29$) sauber getrennt werden. In der hohen Auflösung ($m/\Delta m = 10\,000$) muss $^{39}\text{K}^+$ ($m/z = 38,963\,71$) sauber von $^{38}\text{ArH}^+$ ($m/z = 38,970\,56$) getrennt werden.

Zwischen dem im Detektor des ICP-MS registrierten Messsignal und der Konzentration der Elemente in der Messlösung besteht ein in der Regel über mehrere Zehnerpotenzen stabiler linearer Zusammenhang.

Nach jeder Messung wird das Zerstäubersystem mit einer Spüllösung (5.2) gründlich gespült.

Zur Erkennung von Memoryeffekten empfiehlt es sich, den Erfolg der gewählten Spülzeit durch Kontrollmessungen eines Blank im Anschluss an die Analyse einer Probenmesslösung zu überprüfen.

7.3 Vorbereitung der Messlösungen

Blank und Standardlösungen müssen in Bezug auf ihre Säurekonzentration den Probenmesslösungen angepasst sein. Allen zu messenden Lösungen werden ein oder mehrere interne Standards (5.5) zugegeben, wobei darauf zu achten ist, dass die resultierende Konzentration an internem Standard in allen Lösungen identisch ist. Die Konzentrationen der internen Standards in der Messlösung liegen üblicherweise im Bereich von $\rho = 1$ bis $20\,\mu\text{g/l}$. Die Online-Zumischung des internen Standards ist möglich.

ANMERKUNG Zur Verbesserung der Ionisation können (0,5 bis 2,5) % (v/v) 2-Propanol zu allen Lösungen zugegeben werden. Besonders die Bestimmung von As und Se wird dadurch empfindlicher. In diesem Fall sind jedoch auftretende Kohlenstoffinterferenzen (z. B. bei Cr) zu beachten.

Die Probenextraktionslösungen sind so zu verdünnen, dass die Salzkonzentrationen in den Probenmesslösungen unter $10\,\text{g/l}$ liegen.

Unter Beachtung der Randbedingungen einer ausreichenden Empfindlichkeit des Messsystems und besonders sauberer Laborbedingungen (niedrige Blindwerte) wird zur Verminderung von Matrixeffekten die Messung in höheren Verdünnungsstufen (z. B. Salzkonzentration $< 2\,\text{g/l}$) empfohlen.

7.4 Bestimmung von Quecksilber

Für die Bestimmung von Quecksilber ist es notwendig, die Adsorption des Elements an Oberflächen und damit Memory-Effekte zu verhindern. Eine effektive Methode dafür ist die Erhöhung der Konzentration an Salzsäure in allen Mess- und Spüllösungen auf (0,5 bis 1) % (v/v) durch Zugabe des entsprechenden Volumens an konzentrierter Salzsäure (5.3).

Eine andere Möglichkeit, unerwünschte Memory-Effekte zu verhindern, ist die Zugabe einer Goldchloridlösung (5.8) zu allen Mess- und Spüllösungen. Dazu ist eine Gold-Konzentration von mindestens $0,2\,\text{mg Au/l}$ in jeder Messlösung erforderlich.

Auch durch die Zugabe von mindestens 0,15 % Cystein (m/v) (5.9) zu allen Mess- und Spüllösungen können Memory-Effekte verhindert werden.

Zur Minimierung möglicher kohlenstoffbedingter Störungen auf anderen Messisotopen sind diese im Kollisions- oder Reaktionsmodus zu analysieren.