

DIN EN 13368-3



ICS 65.080

Einsprüche bis 2016-10-19

Entwurf**Düngemittel –****Bestimmung von Chelatbildnern in Düngemitteln mit Chromatographie –
Teil 3: Bestimmung von Fe chelatisiertem [S,S]-EDDS oder der Summe der
Chelatbildner mit Ionen-Paarchromatographie;
Deutsche und Englische Fassung prEN 13368-3:2016**

Fertilizers –

Determination of chelating agents in fertilizers by chromatography –

Part 3: Determination of Fe chelated by [S,S]-EDDS, or the amount of chelating agent, by ion pair chromatography;

German and English version prEN 13368-3:2016

Engrais –

Détermination des agents chélatants dans les engrais par chromatographie –

Partie 3: Détermination du fer chélaté [S,S]-EDDS, ou de la quantité d'agents chélatants, par chromatographie d'appariement d'ions;

Version allemande et anglaise prEN 13368-3:2013

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-08-19 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 des 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, Burggrafenstr. 6, 10787 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 42 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13368-3:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird. Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-03-02 AA „Düngemittel“ des DIN-Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 13368-3 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierte internationale Norm wird im Folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm 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 Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Düngemittel — Bestimmung von Chelatbildnern in Düngemitteln mit Chromatographie — Teil 3: Bestimmung von Fe chelatisiertem [S,S]-EDDS oder der Summe der Chelatbildner mit Ionen-Paarchromatographie

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

Fertilizers — Determination of chelating agents in fertilizers by chromatography — Part 3: Determination of Fe chelated by [S,S]-EDDS, or the amount of the chelating agent, by ion pair chromatography

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8f

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	6
8 Probenahme und Probenvorbereitung	7
9 Durchführung	7
9.1 Herstellung der Probenlösung	7
9.2 Herstellung der Kalibrierlösungen	8
9.3 Chromatographische Analyse	8
10 Angabe der Ergebnisse	11
10.1 Massenanteil des Chelatbildners [S,S]-EDDS	11
10.2 Fe-chelatiert durch [S,S]-EDDS (nur für Fe-[S,S]-EDDS-Einnährstoffdünger)	11
11 Präzision	11
11.1 Ringversuch	11
11.2 Wiederholpräzision	12
11.3 Vergleichpräzision	12
12 Untersuchungsbericht	12
Anhang A (informativ) Statistische Ergebnisse der Ringversuche	13
A.1 Statistische Ergebnisse des im Jahr 2016 durchgeführten Ringversuchs	13
A.1.1 Untersuchungsproben	13
A.1.2 Durchführung des Ringversuchs	13
A.1.3 Ergebnisse und statistische Auswertung	13
Anhang B (informativ) Allgemeines Verfahren zur Bestimmung der titrimetrischen Reinheit der Chelatbildner unter Anwendung eines photometrischen Titrierautomaten	16
Anhang C (informativ) Polarimetrische Bewertung der isometrischen Reinheit der EDDS-Handelsdüngemittel	17
Anhang D (informativ) Vollständige Bezeichnung der Chelatbildner	19
Literaturhinweise	20

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13368-3:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

Diese 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 Ionen-Paarchromatographie*
- Teil 3: *Bestimmung von Fe-chelatisiertem [S,S]-EDDS oder der Summe der Chelatbildner mit Ionen-Paarchromatographie*

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 Fraktionen 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 einen oder mehrere 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 1 Die Substanz EDDS (Ethylendiamin-*N,N'*-Bernsteinsäure) existiert in mehreren unterschiedlichen stereo-isomeren 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 [S,S]-EDDS, sollten beide koeluiieren. 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 isomere Eigenschaft 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 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 1482-2, *Düngemittel und Calcium-Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Probenahme und Probenvorbereitung — Teil 2: Probenvorbereitung*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderung 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 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 Derivatisierung von Cu-[S,S]-EDDS getrennt werden. Da die Retentionszeiten vom Säulentyp abhängen, sollte jede Störung überprüft werden, ob eine Vermischung mit anderen Chelatbildnern oder Komplexbildnern möglich ist.

ANMERKUNG 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.

ANMERKUNG 1 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.

ANMERKUNG 2 Die isometrische Reinheit 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.

6.3 Phosphorsäurelösung,

$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,0 \text{ mol/l}$.

68 ml Phosphorsäure (Massenanteil 85 % H_3PO_4) werden mit Wasser auf 1 000 ml verdünnt.

6.4 Phosphorsäurelösung,

$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$.

50 ml Phosphorsäure 1,0 mol/l (6.3) werden mit Wasser auf 500 ml verdünnt.

6.5 Cu-Acetatlösung (zur Derivatisierung),

$c(\text{Cu})$ etwa 0,020 0 mol/l.

4,00 g Kupferacetat-Monohydrat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden in 1 l Wasser gelöst.

6.6 [S,S]-EDDS-Lösung,

$c(\text{EDDS}) = 8,95 \text{ mmol/l}$.

Falls die EDDS-Säureform verwendet wird (CAS# 20846-91-7), werden 26,16/*P* g (wobei *P* die Reinheit des festen Standards in Prozent der EDDS-Säureform ist) in 50 ml Wasser und 20 ml NaOH (6.2) in einem 100-ml-Becherglas gelöst und das Volumen wird in einem Messkolben mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Der auf diese Weise erhaltene Standard darf im Kühlschrank (bei etwa 5 °C) im Dunkeln bis zu 6 Monate aufbewahrt werden. Falls eine auffallende Gelbfärbung auftritt (aufgrund von Photodekomposition), sollte ein frischer Standard hergestellt werden.

Falls anstatt der Säureform EDDS-Trinatriumsalzlösung verwendet wird, werden 32,07/*P* (wobei *P* die Reinheit des Standards in Prozent von EDDS-Trinatriumsalz ist) in 50 ml Wasser in einem 100 ml-Becherglas gelöst und das Volumen wird in einem Messkolben mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

ANMERKUNG Diese Konzentration entspricht $\rho(\text{Fe}) = 500 \text{ mg/l}$. Da die meisten Handelsproben Fe-Chelate sind, wird eine entsprechende Fe-Konzentration vorgegeben, um die abschließenden Berechnungen zu vereinfachen.

6.7 Elutionsmittel für die Bestimmung

1,00 g Kupferacetat-Monohydrat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (5,00 mmol) werden in 900 ml Wasser gelöst. 2 ml TBAOH (Massenanteil 40 % Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung in Wasser) werden hinzugegeben. Der pH-Wert wird mit Phosphorsäurelösung (6.3 und 6.4) auf 2,8 eingestellt. 40 ml Methanol (HPLC-Reinheitsgrad) werden hinzugegeben und das Volumen wird in einem 1 l-Messkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird durch ein 0,2 µm-Membranfilter (7.4 b)) filtriert und entgast.

ANMERKUNG TBACl oder TBABr können verwendet werden, vorausgesetzt, dass der pH-Wert mit H_3PO_4 auf 2,8 eingestellt ist.

7 Geräte

Übliche Laborausrüstung, Glasgeräte und Folgendes:

7.1 Magnetrührer.

7.2 Chromatograph,

ausgestattet mit:

- a) einer isokratischen Pumpe, die das Elutionsmittel mit einer Durchflussrate von 1,0 ml/min befördert;
- b) einem Injektionsventil mit einer 20 µl-Injektionsschleife;

- c) einer C-18 Säule¹⁾, $dp = 5 \mu m$, $> 99 \%$ mit Endkappe; empfohlener Innendurchmesser: 3,9 mm und Säulenlänge: 150 mm;
- d) einer C-18-Vorsäule (wird empfohlen);
- e) einem UV/VIS-Detektor mit einem 254 nm-Filter;
- f) einem Integrator.

7.3 Waage,

mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,1$ mg.

7.4 Membranfilter,

dazu gehören:

- a) gegen wässrige Lösungen beständige Mikromembranfilter mit einer Porenweite von $0,45 \mu m$;
- b) gegen organische Lösungen beständige Mikromembranfilter (z. B. Polyamid-66-Mikromembranfilter), mit einer Porenweite von $0,2 \mu m$.

8 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme ist nicht Bestandteil des in diesem Dokument festgelegten Verfahrens. Ein empfohlenes Probenahmeverfahren ist in EN 1482-1 angegeben.

Die Probenvorbereitung muss nach EN 1482-2 erfolgen.

Zum Zerkleinern von Proben mit einem hohen Gehalt an Chelatbildnern wird die Verwendung einer Hochgeschwindigkeits-Labormühle nicht empfohlen. Zweckmäßiger ist es, die Probe bis auf eine Teilchengröße unter 1 mm zu vermahlen.

9 Durchführung

9.1 Herstellung der Probenlösung

Eine Probenmenge, abhängig vom angegebenen Gehalt an chelatierten Spurennährstoffen, wird auf 0,1 mg in ein 100 ml- oder 250 ml-Becherglas eingewogen, nach Tabelle 1:

Tabelle 1 — Probenmasse/Volumen-Verhältnisse

Spurennährstoffgehalt %	Probenmasse <i>m</i> g	Volumen des Extrakts <i>V</i> ml
≤ 4	1,0	100
4 bis 10	1,0	250
10 bis 16	0,50	250

¹⁾ SYMMETRY™ C18, von WATERS, LiChroCART® Purospher® RP-18, von MERCK, oder eine gleichwertige Säule sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet Anerkennung dieser Produkte durch CEN.

Etwa 80 ml Wasser werden in ein 100 ml-Becherglas oder etwa 200 ml in ein 250-ml-Becherglas gegeben. Mit dem Magnetrührer wird für 1 h gerührt. Die Lösung wird quantitativ in einen 100-ml-Messkolben überführt. Der Kolben wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und der Inhalt homogenisiert.

In ein 50-ml-Becherglas werden 10 ml der Lösung pipettiert. Es werden 15 ml Wasser hinzugegeben und der pH-Wert wird mit Natriumhydroxidlösung (6.2) auf 11 eingestellt. Es werden 5,0 ml Kupferacetatlösung (6.5) zugesetzt und der Inhalt des Becherglases wird homogenisiert. Nach 1 h ist der pH-Wert zu überprüfen und, falls nötig, auf über 9,5 anzuheben. Es wird für 24 h stehen gelassen. Der pH-Wert wird mit Phosphorsäurelösung (6.3 und 6.4) auf $7,0 \pm 0,5$ eingestellt und es wird weitere 15 min stehen gelassen. Die Lösung wird quantitativ in einen 50-ml-Messkolben übergeführt. Der Kolben wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und der Inhalt homogenisiert.

Die hinzugefügte Menge an Kupfer sollte ausreichen, um alle Spurennährstoffe zu verdrängen. Anderenfalls könnte im Chromatogramm ein geteilter Peak auftreten.

9.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

V ml (siehe Tabelle 2) der [S,S]-EDDS-Lösung (6.6) werden in sechs 25-ml-Messkolben pipettiert. 15 ml Wasser und 2,50 ml der Kupferacetatlösung (6.5) werden hinzugefügt. Es wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und der Inhalt homogenisiert.

Tabelle 2 — Zusammensetzung der Kalibrierlösungen

Lösung	V ml	[S,S]-EDDS- Konzentration mmol/l	Entsprechende theoretische Fe-Konzentration mg/l
1	0,500	0,179	10,0
2	1,000	0,358	20,0
3	2,00	0,716	40,0
4	3,00	1,074	60,0
5	4,00	1,432	80,0
6	5,00	1,790	100,0

[S,S]-EDDS-Standards sollten kein Fe enthalten. Da die meisten Handelsproben Fe-Chelate sind, werden entsprechende Fe-Konzentrationen in Tabelle 1 vorgegeben, um die abschließenden Berechnungen zu vereinfachen.

9.3 Chromatographische Analyse

Unmittelbar vor der Injektion müssen alle Lösungen durch ein 0,45 µm-Membranfilter (7.4 a) filtriert werden. Die Standardlösungen (siehe 9.2) werden in das chromatographische System (7.2) injiziert. In Bild 1 und Bild 2 werden typische Chromatogramme eines [S,S]-EDDS-Standards und einer Handelsprobe, die Fe-[S,S]-EDDS enthält, nach der Cu-Derivatisierung dargestellt.

a) Identifizierung

Das Chromatogramm sollte einen chromatographischen Peak wie in den Standards darstellen und vorherige Peaks, die zum [R,S] Isomer gehören, sollten nicht vorliegen. In Bild 3 sind Chromatogramm und Spektren eines EDDS-Gemischs, das alle Isomere enthält, dargestellt. Wenn das [R,S] Isomer nachgewiesen wird, erzeugt die Synthese kein reines [S,S]-EDDS. Dann trägt auch das [R,R]-EDDS-Isomer zum [S,S] Peak bei. Im Zweifelsfall könnte die Reinheit der isomeren Formen durch Polarimetrie, wie in Anhang C dargestellt, überprüft werden.

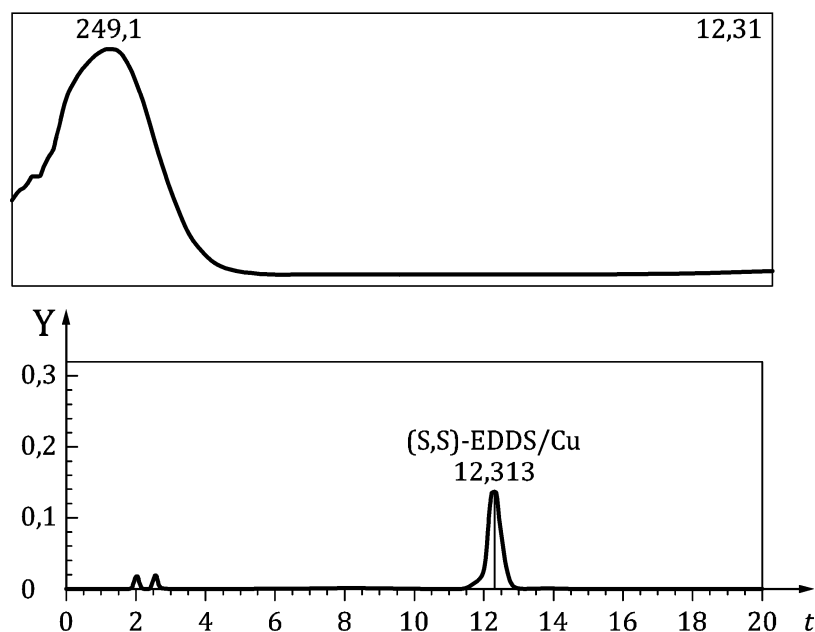
ANMERKUNG [S,S]-EDDS und [R,R]-EDDS koeluieren mithilfe dieses Verfahrens. Die [S,S] und [R,R] Isomere liegen gemeinsam in Proben vor, bei denen chemische Synthese zu einem vollständigen isomerischen Gemisch führt: Meso-Isomer ([R,S]), was ungefähr 50 % ausmacht, und das racemische Gemisch ([R,R] und [S,S] Isomere), das die anderen 50 % ausmacht. Das Fehlen des [R,S] Isomers ist die Grundlage für den Nachweis, dass nur das Isomer [S,S]-EDDS vorliegt.

b) Quantifizierung

Die Retentionszeiten und die Flächen des [S,S]-EDDS Isomers werden bei allen Lösungen gemessen. Die Kalibrierkurve wird mit den Werten der Peakflächen der Standardlösungen gegen [S,S]-EDDS oder der entsprechenden Eisenkonzentration (mg/l) aufgezeichnet.

[S,S]-EDDS-Standards sollten kein Fe enthalten. Da die meisten Handelsproben Fe-Chelate sind, werden entsprechende Fe-Konzentrationen in Tabelle 1 vorgegeben, um die abschließenden Berechnungen zu vereinfachen.

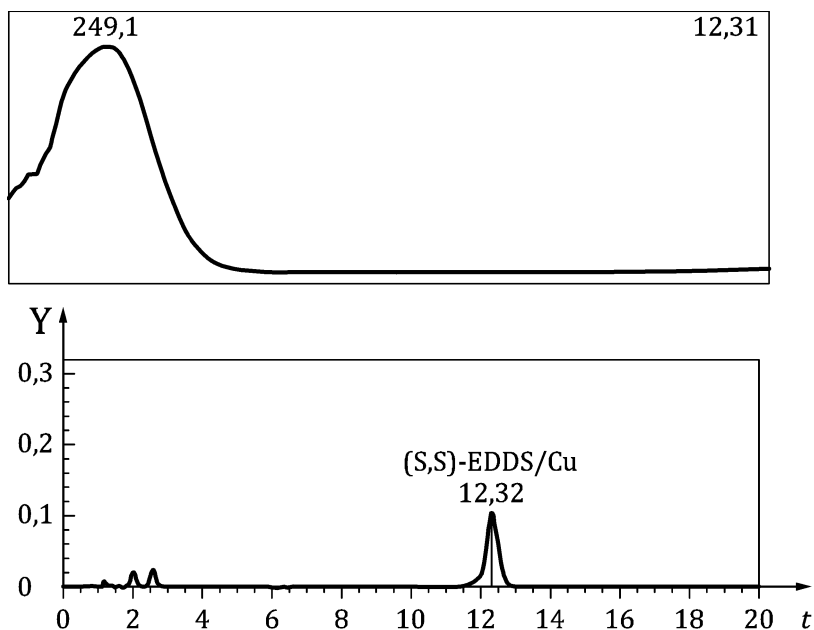
Die Probenlösung (siehe 9.1) wird injiziert. Der Chelatbildner wird mit Hilfe der Retentionszeit der erhaltenen Peaks (siehe Bild 2) identifiziert. Die Peakfläche des Chelatbildners wird gemessen. Die Konzentration von [S,S]-EDDS (c) oder der entsprechenden Eisenkonzentration (c_{Fe}), chelatiert durch [S,S]-EDDS (mg Fe/l), wird mithilfe der entsprechenden Kalibrierkurve bestimmt.



Legende

Y Absorptionseinheiten
t Zeit in Minuten

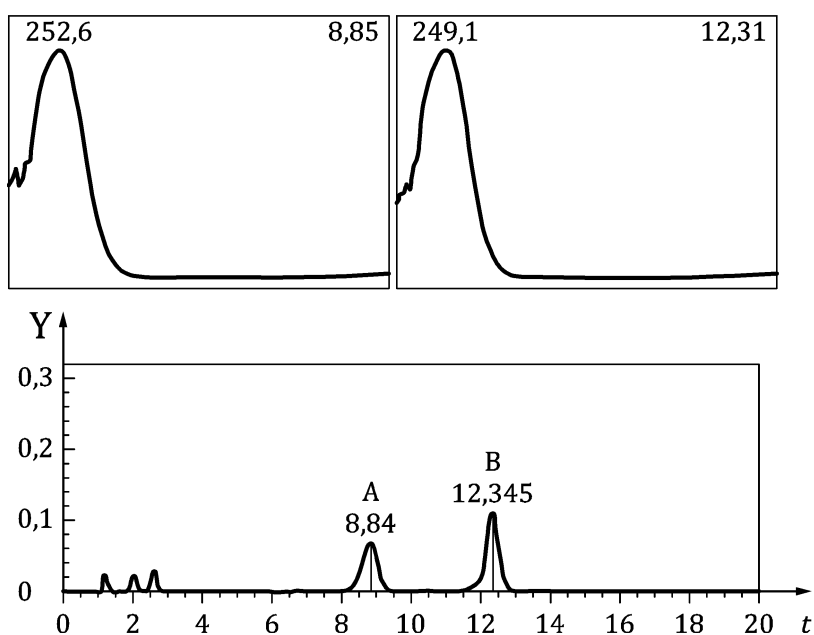
Bild 1 — Typisches Chromatogramm und Spektren, die für eine [S,S]-EDDS-Standardlösung mit einer [S,S]-EDDS-Konzentration von 0,716 mmol l⁻¹ (entspricht einer Fe-Konzentration von 40 mg/l) ermittelt wurden



Legende

Y Absorptionseinheiten
t Zeit in Minuten

Bild 2 — Typisches Chromatogramm und Spektren eines Hauptpeaks eines handelsüblichen Fe-[S,S]-EDDS-Produkts



Legende

A [R,S] Isomer
B [S,S]+[R,R] Isomere
Y Absorptionseinheiten
t Zeit in Minuten

Bild 3 — Typisches Chromatogramm eines Produkts, das ein Gemisch aus EDDS-Isomeren enthält

10 Angabe der Ergebnisse

10.1 Massenanteil des Chelatbildners [S,S]-EDDS

Der Massenanteil des Chelatbildners [S,S]-EDDS, w_L , im Düngemittel in Prozent, angegeben als freie Säure, wird nach Gleichung 1 berechnet.

$$w_L = \frac{c}{m} \times V \times 292,2 \times 5 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

Dabei ist

- c die [S,S]-EDDS Konzentration, bestimmt aus den Kalibrierkurven, in Millimol je Liter;
- m die Masse der für die Analyse eingesetzten Prüfmenge, in Gramm;
- V das Volumen der Ausgangs-Probenlösung (9.1), in Milliliter.

10.2 Fe-chelatiert durch [S,S]-EDDS (nur für Fe-[S,S]-EDDS-Einnährstoffdünger)

Der Massenanteil in Prozent, w_{Fe} , von durch [S,S]-EDDS-chelatisiertem Fe im Düngemittel wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$w_{Fe} = \frac{c_{Fe}}{m} \times V \times 5 \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

Dabei ist

- c_{Fe} die Fe-Konzentration, bestimmt aus den Kalibrierkurven, in Milligramm je Liter;
- m die Masse der für die Analyse eingesetzten Prüfmenge, in Gramm;
- V das Volumen der Probenlösung (9.1), in Milliliter.

Der Massenanteil in der Probe von durch [S,S]-EDDS-chelatiertem Eisen sollte gleich oder niedriger sein als der Massenanteil von Eisen im chelatierten Anteil, der durch EN 13366 ermittelt wurde. Andernfalls ist w_{Fe} der kleinste Wert zwischen beiden Werten.

ANMERKUNG Da die meisten Handelsproben Fe-Chelate sind, wird hier auch die Auswertung der Ergebnisse für den Fe-chelatierten Massenanteil dargestellt. Für andere Spurennährstoffe können vergleichbare Gleichungen aufgestellt werden.

11 Präzision

11.1 Ringversuch

Im Jahr 2016 wurde ein Ringversuch durchgeführt, an dem 13 Laboratorien teilnahmen und bei dem drei unterschiedliche Proben (zwei Düngemittelproben, eine fest und eine flüssig, und eine Probenlösung, die ein Isomergemisch enthält ([S,S]-EDDS; [R,R]-EDDS und [R,S]-EDDS) untersucht wurden. Der Versuch ergab die in Tabellen A.1 und A.2 zusammengefassten Daten. Die Wiederhol- und Vergleichpräzision wurden nach ISO 5725-2 berechnet.

Die aus diesen Ringversuchen abgeleiteten Werte können auf andere Konzentrationsbereiche und Matrices, als die in Anhang A angegebenen, nicht anwendbar sein.