

DIN EN 15705



ICS 65.080

Entwurf

Einsprüche bis 2022-09-01
Vorgesehen mit
E DIN EN 17864:2022-08
als Ersatz für
DIN EN 15705:2010-07

**Anorganische Düngemittel –
Bestimmung von Methylenharnstoff-Oligomeren mittels
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC);
Deutsche und Englische Fassung prEN 15705:2022**

Inorganic fertilizers –
Determination of methylen-urea oligomers using high-performance liquid
chromatography (HPLC);
German and English version prEN 15705:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-07-01 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 Am DIN-Platz, 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 35 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15705:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

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

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

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

ISO 5725-1	siehe	DIN ISO 5725-1
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15705:2010-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) EN 15705:2010 ist in zwei Teile aufgeteilt;
- b) das Verfahren A aus DIN EN 15705:2010-07 wird in E DIN EN 17864:2022-08 überführt;
- c) das Verfahren B aus DIN EN 15705:2010-07 ist in diesem Dokument enthalten;
- d) redaktionelle Überarbeitung des Dokuments.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

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*

– *Entwurf* –

E DIN EN 15705:2022-08

– Leerseite –

Anorganische Düngemittel – Bestimmung von Methylenharnstoff-Oligomeren mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Inorganic fertilizers – Determination of methylen-urea oligomers using high-performance liquid chromatography (HPLC)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Reagenzien	5
6 Geräte	5
7 Probenahme und Probenvorbereitung	5
8 Durchführung	6
8.1 Kalibrierung	6
8.1.1 Harnstoff-Stammlösung, Massenkonzentration $\rho \approx 1\,000\text{ mg/kg}$	6
8.1.2 Methylenharnstoff-Stammlösung, $\rho \approx 1\,000\text{ mg/kg}$	6
8.1.3 Dimethylharnstoff-Stammlösung, $\rho \approx 1\,000\text{ mg/kg}$	6
8.1.4 Trimethyltetraammonium-Stammlösung, $\rho \approx 100\text{ mg/kg}$	6
8.1.5 Kalibrierlösungen	6
8.2 Herstellung der Prüflösung	7
8.3 Messung	8
9 Berechnung und Auswertung des Ergebnisses	8
10 Präzision	9
10.1 Ringversuche	9
10.2 Wiederholpräzision	9
10.3 Vergleichpräzision	9
11 Untersuchungsbericht	10
Anhang A (informativ) Ergebnisse der Ringversuche	11
Anhang B (informativ) Beispiel-Chromatogramm und -Kalibrierkurven	12
B.1 Beispiel-Chromatogramm	12
B.2 Beispiel-Kalibrierkurven	12
Anhang C (informativ) Beispielbedingungen für ein geeignetes HPLC-System	15
Literaturhinweise	16

Bilder

Bild B.1 — Beispiel-Chromatogramm der Lösung eines NPK-Düngemittels	12
Bild B.2 — Kalibrierkurve für MDU	13
Bild B.3 — Kalibrierkurve für DMTU	13
Bild B.4 — Kalibrierkurve für TMTU	14

Tabellen

Tabelle 1 — Herstellung der Kalibrierlösungen	6
Tabelle 2 — Gehalt (Schätzwert) an Methylenharnstoff-Oligomeren	7
Tabelle 3 — Mittelwerte, Wiederhol- und Vergleichsgrenzen	9
Tabelle A.1 — Statistische Ringversuchsergebnisse für die Probe NPK 1	11
Tabelle A.2 — Statistische Ringversuchsergebnisse für die Probe NPK 2	11

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15705:2022) 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.

Zusammen mit prEN 17864:2022 ersetzt dieses Dokument EN 15705:2010.

Im Vergleich zu EN 15705:2010 wurden folgende technische Änderungen vorgenommen:

- EN 15705:2010 wird in zwei Teile aufgeteilt:
 - Verfahren A von EN 15705:2010 ist in prEN 17864:2022 übernommen worden.
 - Verfahren B von EN 15705:2010 ist in diesem Dokument angegeben.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung von Methylenharnstoff-Oligomeren (MU-Oligomeren) in anorganischen Düngemitteln durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (en: High Performance Liquid Chromatography [HPLC]) fest.

Das Verfahren ist anwendbar für alle Düngemittel, die keine störenden organischen Verbindungen enthalten.

ANMERKUNG Durch die Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd entstehen verschiedene Oligomere wie Methylenharnstoff (MDU), Dimethylentriharnstoff (DMTU), Trimethylentetraharnstoff (TMTU) und höhere Oligomere. Die drei hier genannten Moleküle sind die wasserlöslichsten, während die höherkondensierten (längerkettigen) Verbindungen in heißem Wasser unlöslich sind, ihr Stickstoff für die Pflanzen aufgrund von mikrobiologischer Zersetzung jedoch verfügbar ist. Ebenfalls ist Harnstoff immer ein Begleiter von MU-Oligomeren.

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).

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

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 ISO 3696:1995, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696:1987)*

3 Begriffe

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

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

- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

4 Kurzbeschreibung

Die Probe wird mit siedendem Wasser extrahiert und mit einem geeigneten HPLC-System analysiert.

Die löslichen Methylenharnstoff-Oligomere werden mittels HPLC gemessen und nachgewiesen.

Im Chromatogramm werden die Methylenharnstoff-Oligomere durch verschiedene Peaks repräsentiert: Harnstoff, Methylenharnstoff, Dimethylentriharnstoff, Trimethylentetraharnstoff sind derzeit die löslichsten und wichtigsten.

5 Reagenzien

Es sind nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit und destilliertes oder demineralisiertes Wasser, frei von Kohlendioxid und allen stickstoffhaltigen Verbindungen (Qualität 3 nach EN ISO 3696:1995) zu verwenden.

5.1 Acetonitril, HPLC-Qualität.

5.2 Harnstoff, analysenrein, 46,6 % Gesamtstickstoff.

5.3 Methylendiharnstoff (MDU), synthetisiert und gereinigt in einem Speziallabor¹, mit 42,4 % Gesamtstickstoff.

5.4 Dimethylentriharnstoff (DMTU), synthetisiert und gereinigt in einem Speziallabor⁰, mit 41,2 % Gesamtstickstoff.

5.5 Trimethylentetraharnstoff (TMTU), synthetisiert und gereinigt in einem Speziallabor, mit 40,6 % Gesamtstickstoff.

6 Geräte

Übliche Laborgeräte und Laborglasgeräte und insbesondere die folgenden.

6.1 Analysenwaage, geeignet für Messungen auf 0,1 mg.

6.2 Technische Waage, geeignet für Messungen auf 0,01 g.

6.3 HPLC-System, ausgestattet mit UV-Detektor.

Ein Beispiel für eine geeignete Säule und geeignete Analysebedingungen ist in Anhang C angegeben.

Eine Vorsäule wird empfohlen.

Ein annehmbares Chromatogramm, wie das als Beispiel in Anhang B dargestellte, kann mit der in Anhang C genannten Säule bei den angegebenen Analysebedingungen erreicht werden.

6.4 Ultraschallbad.

6.5 Magnetrührer.

6.6 EinmalgebrauchsfILTER, 0,45 µm.

7 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme ist nicht Bestandteil des im vorliegenden Dokument festgelegten Verfahrens. Ein zu empfehlendes Probenahmeverfahren ist in EN 1482-1 angegeben.

Die Probenvorbereitung muss nach EN 1482-2 durchgeführt werden.

1 Die Standardsubstanzen MDU und DMTU können nach der in den Official Methods of Analysis of AOAC International, AOAC Official Method 983.01, JAOAC 66, 769 (1983) festgelegten Methode hergestellt werden.

8 Durchführung

8.1 Kalibrierung

8.1.1 Harnstoff-Stammlösung, Massenkonzentration $\rho \approx 1\,000\text{ mg/kg}$

100/ P mg Harnstoff (5.2) werden auf 0,1 mg eingewogen, wobei P die Reinheit des Harnstoffs, angegeben als reine Zahl, ist, und in einen leeren, trockenen, zuvor auf 0,01 g gewogenen 100-ml-Messkolben gegeben. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird der Harnstoff in einem Ultraschallbad (6.4) für etwa 10 min gelöst. Das Volumen wird mit Wasser bis etwa zur Marke aufgefüllt und die Lösung homogenisiert. Der volle Kolben wird auf 0,01 g gewogen und die Nettomasse wird aufgezeichnet. Die Aufbewahrung erfolgt bei Raumtemperatur im dicht verschlossenen Gefäß. Diese Stammlösung ist eine Woche haltbar.

8.1.2 Methylendiharnstoff-Stammlösung, $\rho \approx 1\,000\text{ mg/kg}$

50/ P mg MDU (5.3) werden auf 0,1 mg eingewogen, wobei P die Reinheit des MDU, angegeben als reine Zahl, ist, und in einen leeren, trockenen, zuvor auf 0,01 g gewogenen 50-ml-Messkolben gegeben. Nach Zugabe von 40 ml Wasser wird der MDU in einem Ultraschallbad (6.4) für etwa 10 min (erforderlichenfalls unter leichter Erwärmung) gelöst. Das Volumen wird mit Wasser bis etwa zur Marke aufgefüllt und die Lösung homogenisiert. Der volle Kolben wird auf 0,01 g gewogen und die Nettomasse wird aufgezeichnet. Die Aufbewahrung erfolgt bei Raumtemperatur im dicht verschlossenen Gefäß. Diese Stammlösung ist drei Wochen haltbar.

8.1.3 Dimethylentriharnstoff-Stammlösung, $\rho \approx 1\,000\text{ mg/kg}$

50/ P mg DMTU (5.4) werden auf 0,1 mg eingewogen, wobei P die Reinheit des DMTU, angegeben als reine Zahl, ist, und in einen leeren, trockenen, zuvor auf 0,01 g gewogenen 50-ml-Messkolben gegeben. Nach Zugabe von 40 ml Wasser bei 60 °C wird der DMTU in einem Ultraschallbad (6.4) für etwa 10 min gelöst. Das Volumen wird mit Wasser bis etwa zur Marke aufgefüllt und die Lösung homogenisiert. Der volle Kolben wird auf 0,01 g gewogen und die Nettomasse wird aufgezeichnet. Die Aufbewahrung erfolgt bei Raumtemperatur im dicht verschlossenen Gefäß. Diese Stammlösung ist drei Wochen haltbar.

8.1.4 Trimethylentetraharnstoff-Stammlösung, $\rho \approx 100\text{ mg/kg}$

10/ P mg TMTU (5.5) werden auf 0,1 mg eingewogen, wobei P die Reinheit des TMTU, angegeben als reine Zahl, ist, und in einen leeren, trockenen, zuvor auf 0,01 g gewogenen 100-ml-Messkolben gegeben. Nach Zugabe von 80 ml Wasser bei 60 °C wird der TMTU in einem Ultraschallbad (6.4) für etwa 10 min gelöst. Das Volumen wird mit 60 °C warmem Wasser bis etwa zur Marke aufgefüllt und die Lösung homogenisiert. Der volle Kolben wird auf 0,01 g gewogen und die Nettomasse wird aufgezeichnet. Die Aufbewahrung erfolgt bei Raumtemperatur im dicht verschlossenen Gefäß. Diese Stammlösung ist drei Wochen haltbar.

8.1.5 Kalibrierlösungen

Für die Kalibrierung werden drei Lösungen nach Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1 — Herstellung der Kalibrierlösungen

Kalibrierlösung	Harnstoff-Stammlösung	MDU-Stammlösung	DMTU-Stammlösung	TMTU-Stammlösung
	g	g	g	g
1	1	1	1	1
2	3	3	3	3
3	5	5	5	5

Kalibrierlösung 1: Die Masse eines leeren und trockenen 100-ml-Messkolbens wird (auf 0,01 g) aufgezeichnet, bevor von jeder Stammlösung 1 g (auf 0,1 mg) zugegeben wird. Das Volumen wird mit Wasser bis etwa zur Marke aufgefüllt und die Lösung homogenisiert. Der volle Kolben wird gewogen und die Nettomasse wird aufgezeichnet.

Kalibrierlösung 2: Die Masse eines leeren und trockenen 100-ml-Messkolbens wird (auf 0,01 g) aufgezeichnet, bevor von jeder Stammlösung 3 g (auf 0,1 mg) zugegeben werden. Das Volumen wird mit Wasser bis etwa zur Marke aufgefüllt und die Lösung homogenisiert. Der volle Kolben wird gewogen und die Nettomasse wird aufgezeichnet.

Kalibrierlösung 3: Die Masse eines leeren und trockenen 100-ml-Messkolbens wird (auf 0,01 g) aufgezeichnet, bevor von jeder Stammlösung 5 g (auf 0,1 mg) zugegeben werden. Das Volumen wird mit Wasser bis etwa zur Marke aufgefüllt und die Lösung homogenisiert. Der volle Kolben wird gewogen und die Nettomasse wird aufgezeichnet.

Der Gehalt (Schätzwert) an Methylenharnstoff-Oligomeren in den drei Kalibrierlösungen ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2 — Gehalt (Schätzwert) an Methylenharnstoff-Oligomeren

Kalibrierlösung	Harnstoff-Stammlösung mg/kg	MDU-Stammlösung mg/kg	DMTU-Stammlösung mg/kg	TMTU-Stammlösung mg/kg
1	10	10	10	1
2	30	30	30	3
3	50	50	50	5

Die Stammlösungen nach 8.1.3 und 8.1.4 werden vor der Überführung vorsichtig auf 60 °C erwärmt, um die vollständige Lösung des DMTU bzw. des TMTU sicherzustellen.

Alle Kalibrierlösungen müssen täglich frisch hergestellt werden.

Alle Kalibrierlösungen für den HPLC-Aufbau müssen vor der Injektion auf 60 °C erwärmt werden.

8.2 Herstellung der Prüflösung

Von der auf < 0,1 mm gemahlenen Probe werden 0,5 g auf 0,1 mg eingewogen und in ein 2 000-ml-Becherglas (muss nicht trocken sein) gegeben. Das Becherglas wird mit einer Menge von etwa 950 ml Wasser und einigen Glasstücken als Siedehilfe gefüllt. Anschließend wird das Gemisch für 30 min kochen gelassen.

Ein leerer und trockener 1-l-Messkolben wird (auf 0,01 g) gewogen, bevor der Inhalt des Becherglases ohne Glasstücke hinzugegeben wird. Das Becherglas wird mit siedendem Wasser gründlich gespült und der Kolben bis etwa zur Marke mit siedendem Wasser aufgefüllt und die Lösung wird homogenisiert. Der volle Kolben wird gewogen und die Nettomasse wird aufgezeichnet.

Die Oligomere werden bei einer Säulenofen-Temperatur von 60 °C analytisch getrennt. Um einen schnelleren Temperaturabgleich zwischen Säulenofen und Elutionsmittel zu erzielen, wird empfohlen, die Elutionsmittel ebenfalls auf 60 °C einzustellen.

Wenn die Injektion nicht innerhalb kurzer Zeit erfolgt, wird der Kolben im Wasserbad bei 70 °C bis 80 °C gehalten.

1 ml wird in das HPLC-Injektionsvial filtriert und eingespritzt.