

DIN EN 15749



ICS 65.080

Entwurf

Einsprüche bis 2021-06-30
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15749:2010-02

**Düngemittel –
Bestimmung von Sulfat mit drei verschiedenen Verfahren;
Deutsche und Englische Fassung prEN 15749:2021**

Fertilizers –

Determination of sulfates content using three different methods;
German and English version prEN 15749:2021

Engrais –

Dosage des sulfates selon trois méthodes différentes;
Version allemande et anglaise prEN 15749:2021

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-04-30 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 57 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15749:2021) 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).

Es wird darauf hingewiesen, dass bei der Kalkanwendung als Düngemittel die deutsche Übersetzung des englischen Begriffs „liming material(s)“ „Kalkdünger“ ist. In relevanten Normen mit einem Veröffentlichungsjahr vor 2014 wurde allerdings als deutsche Übersetzung der Begriff „Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel“ verwendet. Daher wird dieser Begriff in dem Titel der entsprechenden Normen verwendet, auf die in diesem Dokument verwiesen wird.

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

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 15749:2010-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung der normativen Verweisungen;
- b) Gleichung 18 wurde korrigiert;
- c) Ergänzung weiterer Daten resultierend aus Ringversuchen als Anhang B und Anhang C.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

<i>Titel de:</i>	Düngemittel — Bestimmung von Sulfat mit drei verschiedenen Verfahren
<i>Titel en:</i>	Fertilizers — Determination of sulfates content using three different methods
<i>Titel fr:</i>	Engrais — Dosage des sulfates selon trois méthodes différentes

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung.....	5
5 Probenahme und Probenvorbereitung.....	6
6 Verfahren A – Gravimetrisches Verfahren	6
7 Verfahren B – ICP-OES-Verfahren.....	7
8 Verfahren C – IC-Verfahren	11
9 Präzision der Verfahren A, B und C.....	17
10 Prüfbericht.....	19
Anhang A (informativ) Statistische Ergebnisse der Ringversuche.....	20
Anhang B (informativ) Statistische Ergebnisse der Ringversuche des VDLUFA	23
Anhang C (informativ) Statistische Ergebnisse der Ringversuche des spanischen Eignungsprüfungsprogramms	26
Literaturhinweise.....	28

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15749:2021) 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 wird EN 15749:2009 ersetzen.

Im Vergleich zur vorherigen Ausgabe wurden folgende technische Änderungen vorgenommen:

- Aktualisierung der normativen Verweisungen;
- Gleichung 18 wurde korrigiert;
- Ergänzung weiterer Daten resultierend aus Ringversuchen als Anhang B und Anhang C.

Einleitung

Dieses Dokument legt drei verschiedene Verfahren zur Bestimmung von Schwefel fest. Basierend auf den statistischen Ergebnissen der Ringversuche, die unter Verwendung der gleichen Proben erhalten wurden, werden mit den drei Verfahren äquivalente Ergebnisse erzielt. Daher können alle drei Verfahren je nach Entscheidung des Anwenders und in Abhängigkeit von der Verfügbarkeit der jeweiligen Ausstattung angewendet werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt drei verschiedene Verfahren (Verfahren A, B und C) für die Bestimmung des in Düngemittelextrakten vorliegenden Schwefels in Form von Sulfaten fest. Als Verfahren A ist das gravimetrische Verfahren festgelegt. Als Verfahren B ist die Bestimmung mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) festgelegt. Als Verfahren C ist die Vorgehensweise mittels Ionenchromatographie (IC) festgelegt.

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 15925, *Düngemittel — Extraktion von Gesamtschwefel, der in verschiedener Form vorliegen kann*

EN 15926, *Düngemittel — Extraktion von wasserlöslichem Schwefel, der in verschiedener Form vorliegen kann*

EN 15960, *Düngemittel — Extraktion von Gesamtcalcium, Gesamtmagnesium und Gesamtnatrium sowie von Gesamtschwefel in Form von Sulfat*

EN 15961, *Düngemittel — Extraktion von wasserlöslichem Calcium, Magnesium und Natrium sowie von Schwefel in Form von Sulfat*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Spezifikation und Prüfverfahren*

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:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

4 Kurzbeschreibung

4.1 Verfahren A: Gravimetrisches Verfahren

Schwefel wird nach den in EN 15925, EN 15926, EN 15960 oder EN 15961 beschriebenen Verfahren aus der Probe extrahiert und auf gravimetrischer Grundlage als Bariumsulfat bestimmt.

4.2 Verfahren B: ICP-OES

Schwefel wird nach den in EN 15925, EN 15926, EN 15960 oder EN 15961 beschriebenen Verfahren aus der Probe extrahiert, und seine Konzentration im Extrakt wird unter Anwendung der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) gemessen.

4.3 Verfahren C: IC

Schwefel wird nach den in EN 15925, EN 15926, EN 15960 oder EN 15961 beschriebenen Verfahren in Form von Sulfat aus dem Düngemittel extrahiert. Die Sulfatkonzentration des Extrakts wird mithilfe eines Ionenchromatographen (IC) gemessen, der mit einem Suppressor und einem Leitfähigkeitsdetektor ausgestattet ist.

5 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme ist nicht Teil der in diesem Dokument festgelegten Verfahren. Ein empfohlenes Probenahmeverfahren ist in EN 1482-1 [1] angegeben.

Die Probenvorbereitung ist nach EN 1482-2 durchzuführen.

6 Verfahren A – Gravimetrisches Verfahren

6.1 Reagenzien

Es dürfen nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit sowie destilliertes oder demineralisiertes Wasser (Qualität 3 nach EN ISO 3696) verwendet werden.

6.1.1 Verdünnte Salzsäure.

Ein Volumenteil der Massenkonzentration $\rho(\text{HCl}) = 1,18 \text{ g/ml}$ wird mit einem Volumenteil Wasser gemischt.

6.1.2 Bariumchloridlösung, $\rho(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}) = 122 \text{ g/l}$.

6.1.3 Silbernitratlösung, $\rho = 5 \text{ g/l}$.

6.2 Geräte

6.2.1 Porzellantiegel.

6.2.2 Heißwasserbad.

6.2.3 Trockenschrank, eingestellt auf $(105 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

6.2.4 Elektrischer Ofen, eingestellt auf $(800 \pm 50) ^\circ\text{C}$.

6.3 Durchführung

6.3.1 Probenahme aus der Lösung

Mit einer Pipette ist ein aliquoter Anteil aus einer der Extraktionslösungen zu entnehmen, der zwischen 20 mg und 100 mg Schwefel bzw. zwischen 50 mg und 250 mg SO_3 enthält.

Dieser aliquote Anteil ist in einen Becher mit geeignetem Nennvolumen zu geben. Es sind 20 ml der verdünnten Salzsäure (6.1.1) hinzuzufügen. Mit Wasser ist auf etwa 300 ml aufzufüllen.

6.3.2 Vorbereitung des Präzipitats

Die Lösung ist zum Sieden zu bringen. Etwa 20 ml der Bariumchloridlösung (6.1.2) sind unter kräftigem Rühren der Lösung tropfenweise zu dieser hinzuzugeben. Die Lösung ist einige Minuten sieden zu lassen.

Der mit einem Uhrglas abgedeckte Becher ist für ungefähr 1 h in ein Heißwasserbad mit siedendem Wasser (6.2.2) zu geben. Anschließend ist der Becher im heißen Zustand (60 °C) stehen zu lassen, bis die überstehende Flüssigkeit klar ist. Die klare Lösung ist durch einen langsam filtrierenden aschefreien Filter zu dekantieren. Das Präzipitat ist mehrmals mit heißem Wasser zu waschen. Das Präzipitat auf dem Filter ist solange zu waschen, bis das Filtrat chloridfrei ist. Die entsprechende Überprüfung kann mithilfe einer Silbernitratlösung (6.1.3) vorgenommen werden.

6.3.3 Veraschung und Wägen des Präzipitats

Das Filterpapier und das Präzipitat sind in einen Porzellantiegel (6.2.1) zu geben, der zuvor auf 0,1 mg genau gewogen wurde.

Der Inhalt des Bechers ist im Trockenschrank (6.2.3) zu trocknen und für etwa eine halbe Stunde bei etwa 800 °C zu veraschen (6.2.4). Diese veraschte Masse ist in einem Exsikkator abkühlen zu lassen und auf 0,1 mg genau zu wiegen.

6.4 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

1 mg Bariumsulfat entspricht 0,137 mg Schwefel oder 0,343 mg SO₃.

Der als Schwefel angegebene Sulfatgehalt, w_S , als Massenanteil im Düngemittel in Prozent wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$w_S = m_1 \times 0,0137 \times \frac{v_1}{v_2 \times m_2} \quad (1)$$

dabei ist

m_1 die Masse des gefällten Bariumsulfats, in mg;

m_2 die Masse der Prüfmenge, in g;

v_1 das Volumen der Extraktionslösung, in ml;

v_2 das Volumen des aliquoten Anteils, in ml.

Der Gehalt an SO₃, w_{SO_3} , angegeben als Massenanteil im Düngemittel in Prozent wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$w_{SO_3} = w_S \times 2,5 \quad (2)$$

7 Verfahren B – ICP-OES-Verfahren

7.1 Reagenzien

Es dürfen nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit sowie Wasser der Qualität 2 nach EN ISO 3696 verwendet werden.

Stammlösungen müssen nach spätestens einem Jahr ersetzt werden; jedoch muss die Standardlösung mindestens monatlich neu hergestellt werden.

7.1.1 Salzsäure, ρ etwa 1,18 g/ml.

7.1.2 Verdünnte Salzsäure.

40 ml Salzsäure (7.1.1) sind mit 1 l Wasser zu mischen.

7.1.3 Schwefel-Stammlösung, entsprechend 1 000 mg/l Schwefel.

In einem Vorbehandlungsschritt ist eine ausreichende Menge an Natriumsulfat (Na_2SO_4) für etwa 1 h bei 105 °C zu trocknen, sodass mindestens die notwendige Menge an getrocknetem Natriumsulfat (Na_2SO_4) erhalten wird. Diese Menge ist in einem Exsikkator abkühlen zu lassen. Etwa 4,437 5 g Natriumsulfat (Na_2SO_4) sind auf 0,1 mg genau zu wiegen. Die eingewogene Masse ist in Messkolben mit einem Nennvolumen von 1 000 ml jeweils in einer geringen Wassermenge aufzulösen, und es ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

Bei Lagerung bei 4 °C bis 6 °C ist die Lösung mehrere Monate lang stabil.

Schwefel-Stammlösung mit einer Konzentration von 1 000 mg/l ist auch fertig im Handel erhältlich und darf anstelle der vorstehend genannten verwendet werden.

7.2 Geräte

Übliche Laborausstattung und Glasgeräte, insbesondere Geräte nach 7.2.1 bis 7.2.2.

7.2.1 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

7.2.2 Optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma.

Optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) mit Radialbeobachtung des Plasmas und gleichzeitiger Messung der Emissionssignale.

Zum Messen des Schwefels bei Wellenlängen unter 190 nm muss das optische System evakuiert oder mit einem durch den Gerätehersteller empfohlenen Inertgas gefüllt oder laufend gespült werden, um hohe und stabile Signalintensitäten zu erreichen.

Das Gerät muss als Mindestanforderung über radiales Plasma verfügen; axiales Plasma ist ebenso annehmbar, solange nachgewiesen werden kann, dass die Ergebnisse statistisch denen entsprechen, die mit dem radialen Plasma erhalten werden. Eine Hintergrundkorrektur muss ebenfalls durchgeführt werden. Die Einstellungen der Arbeitsbedingungen (z. B. Beobachtungshöhe, Gasströme, Hochfrequenz- oder Plasmaleistung, Probenaufnahmerate, Integrationszeit, Anzahl der Wiederholungen) sind entsprechend den Anweisungen des Herstellers zu optimieren.

7.3 Herstellung des Extrakts

Der Schwefel wird nach einem der in EN 15925, EN 15926, EN 15960 oder EN 15961 beschriebenen Verfahren aus der Probe extrahiert.

7.4 Durchführung

7.4.1 Allgemeines

Die Kalibrierung ist mithilfe des Standardadditionsverfahrens durchzuführen. Dieses Verfahren gestattet die Analyse von Düngemitteln mit unbekannter Matrixzusammensetzung oder mit einer Matrix, die nicht auf einfache Weise synthetisch nachgebildet werden kann.

7.4.2 Herstellung der Prüflösung

Die Extraktionslösung ist mit der verdünnten Salzsäure (7.1.2) zu verdünnen, um eine Schwefelkonzentration zwischen 10 mg/l und 150 mg/l zu erhalten.

7.4.3 Herstellung der Lösung für den Blindversuch

Gleichzeitig mit der Extraktion ist ein Blindversuch durchzuführen, bei dem nur die Reagenzien zum Einsatz kommen.

7.4.4 Herstellung der Kalibrierlösungen

Die vor dem Verdünnungsschritt erfolgten Standardadditionen zur Prüflösung sollten bei etwa 20 %, 50 % und 100 % des erwarteten Schwefelgehalts liegen. Nach den Additionen ist jede der Proben mit der verdünnten Salzsäure (7.1.2) zu verdünnen.

Anstelle des Standardadditionsverfahrens kann auch ein (externes) Kalibrierkurvenverfahren angewendet werden, sofern nachgewiesen werden kann, dass die Analysenergebnisse statistisch gleich sind. Wird ein (externes) Kalibrierverfahren angewendet, ist eine angemessene Matrixangleichung der Kalibrierlösungen durchzuführen.

7.5 Bestimmung

7.5.1 Allgemeines

Das Gerät (7.2.2) ist unter angemessenen Bedingungen nach den Anweisungen des Herstellers einzurichten, während das geeignete System zur Hintergrundkorrektur eingeschaltet ist.

Für jedes eingesetzte Gerät sind die Selektivität, die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, die Präzision, der lineare Arbeitsbereich und die Störungen getrennt zu bestimmen.

7.5.2 Bestimmung mit ICP-OES

Die allgemeinen analytischen Bedingungen für die Schwefelbestimmung mit ICP-OES sind in Tabelle 1 aufgeführt.

In aufsteigender Gehaltsfolge sind die Lösung für den Blindversuch (7.4.3), die Prüflösung (7.4.2) und die verschiedenen Standardadditionen (7.4.4) getrennt in das Plasma anzusaugen, und die Schwefelemission ist zu messen. Es sind mindestens zwei Wiederholungen durchzuführen; sofern die Werte innerhalb eines annehmbaren Bereichs liegen, ist deren Mittelwert zu bilden. Nach jeder Messung ist Wasser oder verdünnte Salzsäure (7.1.2) anzusaugen.

Die folgenden speziellen Vorgehensweisen können angewendet werden, um die hohe Präzision und Genauigkeit zu erhalten, die erforderlich ist, um hohe Schwefelgehalte in Düngemitteln zu analysieren:

- a) optimierte Geräteeinstellungen;
- b) gleichzeitige Messung der Signale des Analyten und eines geeigneten Elements eines internen Standards;
- c) Angleichung der Matrix der Kalibrierlösungen an die Probenmatrix;
- d) einheitlich identische Behandlung der Proben und Kalibrierlösungen während der Herstellung und Messung oder Anwendung der gravimetrischen Verdünnung anstelle der volumetrischen Verdünnung;
- e) Korrektur der Gerätedrift und des Hintergrunds (sofern erforderlich).

Tabelle 1 — Allgemeine analytische Bedingungen für die Schwefelbestimmung mit ICP-OES

Wellenlänge, nm	181,978 Alternativen: 180,676 182,568
Hintergrundkorrektur	Ja
Arbeitsbereich, mg/l	1 bis 150
Möglicher interner Standard:	202,030 nm
Molybdän	281,615 nm

7.6 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

7.6.1 Berechnung

ANMERKUNG Das Nettosignal ist definiert als die Impulsanzahl je Zeiteinheit bei der gewählten Wellenlänge, korrigiert um den Beitrag des Hintergrunds.

Im Falle mehrerer Standardadditionen sind Regressionsverfahren auf der Grundlage des linearen Modells der Variablen y als Funktion der Variablen x anzuwenden, um die Schwefelkonzentration der Prüflösung zu bestimmen. Im Allgemeinen kann dieses Modell wie folgt ausgedrückt werden:

$$\gamma_i = a + b \times x_i \quad (3)$$

In diesem speziellen Fall mit drei Standardadditionen gilt:

$$\gamma_i = S_i (i = 0,1,2,3) \quad (4)$$

$$x_i = \rho_s \times V_i (i = 0,1,2,3) \quad (5)$$

dabei ist/sind

ρ_s die Konzentration der Standardlösung, in mg/l;

V_i die verschiedenen Volumina der zugegebenen Standardlösung, in l;

S_i die Nettosignale nach den verschiedenen Additionen.

Die Werte für a und b sind wie folgt zu berechnen:

$$b = \frac{n \times \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (6)$$

$$a = \frac{\sum y_i - b \times \sum x_i}{n} \quad (7)$$

dabei ist

n die Anzahl der gemessenen Lösungen (im Falle von drei Additionen $n = 4$).

Die Schwefelkonzentration, ρ_f , in mg/l, des Filtrats der Prüfmenge ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$\rho_f = \frac{a/b}{V_f} \quad (8)$$

dabei ist

V_f das Volumen, in l, des Filtrats der Prüfmenge, die zur Herstellung der Prüflösung verwendet wurde.

7.6.2 Angabe des Schwefelgehalts in der Probe

Der Schwefelgehalt in der Probe bzw. der Massenanteil an Schwefel, w_s , angegeben in mg Schwefel je kg Düngemittel, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$w_s = \frac{(\rho_f - \rho_{bl})}{m} \times V_t \quad (9)$$

dabei ist

ρ_f die Konzentration, in mg/l, des Filtrats der Prüfmenge, bestimmt nach Gleichung (8);

ρ_{bl} die Konzentration der Lösung für den Blindversuch, in mg/l;

m die Masse der für die Extraktion verwendeten Probe, in kg, korrigiert um den Wassergehalt;

V_t das Gesamtvolumen des Extrakts (Filtrat der Prüfmenge), in l.

Schwefelgehalte von Sekundärnährstoffdüngemitteln sind in Oxidform (SO_3) oder Elementform (S) anzugeben. Da die Ergebnisse der Bestimmung als Schwefel (S) angegeben werden, ist folgender Umrechnungsfaktor anzuwenden:

$$S = 0,400 \times SO_3$$

8 Verfahren C – IC-Verfahren

8.1 Reagenzien

Es dürfen nur Reagenzien von anerkannter Analysequalität genutzt werden.

Stammlösungen sind nach spätestens einem Jahr zu ersetzen, jedoch muss die Standardlösung mindestens monatlich neu hergestellt werden.

8.1.1 Wasser, Qualität 2 nach EN ISO 3696.

8.1.2 Salzsäure, ρ etwa 1,18 g/ml.

8.1.3 Sulfat-Stammlösung, entsprechend 1 000 mg/l SO_4 .

Eine ausreichende Menge an wasserfreiem Natriumsulfat (Na_2SO_4) ist in einem Ofen bei $(150 \pm 2)^\circ C$ bis zur Massekonstanz zu trocknen, sodass mindestens die notwendige Menge an getrocknetem Produkt erhalten wird.

Diese Menge ist in einem Exsikkator abkühlen zu lassen. Etwa 1,479 0 g des getrockneten Natriumsulfats (Na_2SO_4) sind auf 0,1 mg genau zu wiegen. Diese Menge ist in einem 1 000-ml-Messkolben in Wasser aufzulösen, und es ist mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

Bei Lagerung bei 4 °C bis 6 °C ist die Lösung mehrere Monate lang stabil.

ANMERKUNG Sulfat-Stammlösung mit einer Konzentration von 1 000 mg/l ist auch fertig im Handel erhältlich und kann anstelle der vorstehend genannten verwendet werden.

8.1.4 Sulfat-Standardlösung von 100 mg/l SO_4 .

Eine zehnfache Verdünnung des Stammstandards (8.1.3) mit Wasser (8.1.1) ist herzustellen.

8.1.5 Elutionsmittel.

Es dürfen verschiedene Elutionsmittel verwendet werden; die Anweisungen des Säulenherstellers sind zu befolgen.

Für die Ionenchromatographie mit Suppressortechnik und elektrolytischer Erzeugung handelt es sich bei dem Elutionsmittel beispielsweise um Kaliumhydroxidlösung.

ANMERKUNG Die Anwendung einer automatischen Erzeugung von Elutionsmitteln ist ebenfalls zulässig.

8.2 Geräte

Übliche Laborausstattung und Glasgeräte sowie insbesondere die folgenden Geräte.

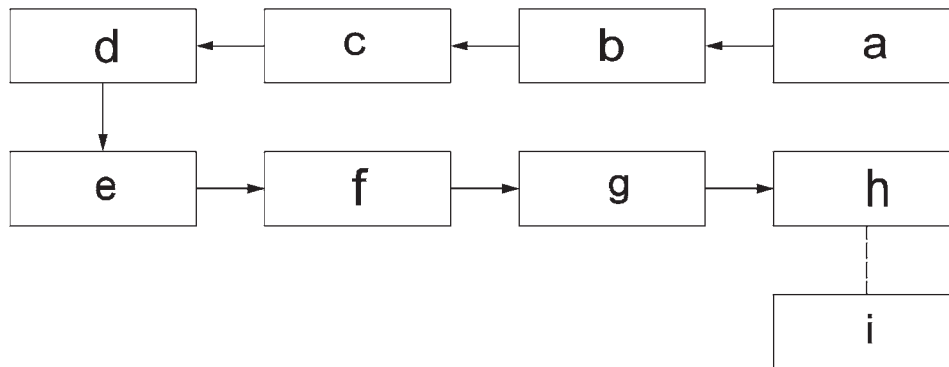
8.2.1 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

8.2.2 Ionenchromatograph.

Vorzugsweise ist die Ionenchromatographie mit Suppressortechnik und elektrolytischer Erzeugung der Elutionsmittel anzuwenden. Hierbei ist nach den Anweisungen des Herstellers vorzugehen.

Die wesentlichen Mindestanforderungen an das innerhalb des Anwendungsbereichs des vorliegenden Dokuments anzuwendende ionenchromatographische System sind wie folgt.

8.2.3 IC-Gerät (siehe Bild 1)



Legende

- a Elutionsmittel-Regenerator
- b Elutionsmittel-Reservoir
- c Pumpe, geeignet für HPLC (z. B. Hochleistungs-Ionenchromatographie)
- d Probeninjektionssystem in Form einer Probenschleife (vorzugsweise 25 µl)
- e Vorsäule (die z. B. das gleiche Harzmaterial enthält wie die analytische Trennsäule oder mit einem makroporösen Polymer gepackt ist)
- f Trennsäule mit einer stationären Phase aus an inerte Polymerpartikel gebundenem Ionenaustauscherharz, die geeignet ist, Sulfat von den übrigen vorhandenen Ionen zu trennen
- g selbstregenerierender Anionen-Suppressor (I = 140 mA)
- h Leitfähigkeitsdetektor
- i Aufzeichnungsgerät

Bild 1— IC-Gerät

8.2.4 Zusätzliche IC-Ausstattung

Membranfiltereinrichtung mit Membranfiltern der Porengröße 0,45 µm, IC-Auflösungsvermögen.

8.3 Probenahme und Probenvorbereitung

Der Schwefel wird nach einem der in EN 15925, EN 15926, EN 15960 oder EN 15961 beschriebenen Verfahren in Form von Sulfat aus dem Düngemittel extrahiert.

8.4 Durchführung

8.4.1 Herstellung der Prüflösung

Die nach den in EN 15925, EN 15926, EN 15960 oder EN 15961 beschriebenen Verfahren hergestellte Extraktionslösung ist mit Wasser zu verdünnen, um eine Konzentration zwischen 10 mg/l und 100 mg/l SO₄ zu erhalten.

8.4.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

8.4.2.1 Kalibrierung mithilfe der Standardaddition

8.4.2.1.1 Allgemeines

ANMERKUNG Anstelle des Standardadditionsverfahrens kann auch ein (externes) Kalibrierkurvenverfahren angewendet werden, sofern nachgewiesen werden kann, dass die Analysenergebnisse statistisch gleich sind.

Im Folgenden ist ein Beispiel der Standardadditionen zu einem Extrakt mit einer erwarteten Konzentration von 40 mg/l SO₄ angegeben.

8.4.2.1.2 Addition 1

50,00 ml Prüflösung (8.4.1) sind in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren, anschließend sind 4,00 ml Sulfat-Standardlösung (8.1.4) und 0,40 ml Salzsäure hinzuzugeben, und es ist mit Wasser (8.1.1) bis zur Marke aufzufüllen, um eine Verdünnung vorzunehmen.

8.4.2.1.3 Addition 2

50,00 ml Prüflösung (8.4.1) sind in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren, anschließend sind 10,00 ml Sulfat-Standardlösung (8.1.4) und 0,40 ml Salzsäure (8.1.2) hinzuzugeben, und es ist mit Wasser (8.1.1) bis zur Marke aufzufüllen, um eine Verdünnung vorzunehmen.

8.4.2.1.4 Addition 3

50,00 ml Prüflösung (8.4.1) sind in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren, anschließend sind 20,00 ml Sulfat-Standardlösung (8.1.4) und 0,40 ml Salzsäure (8.1.2) hinzuzugeben, und es ist mit Wasser (8.1.1) bis zur Marke aufzufüllen, um eine Verdünnung vorzunehmen.

8.4.2.2 Externe Kalibrierung

Die Reihe der Kalibrierlösungen ist nach Tabelle 2 in 1 000-ml-Messkolben herzustellen, und es ist jeweils mit Wasser (8.1.1) bis zur Marke aufzufüllen.

Tabelle 2 — Herstellung der Kalibrierlösungen

Nummer der Kalibrierlösung	1	2	3	4	5
Volumen der Sulfat-Stammlösung (8.1.3), ml	0	10	20	50	100
Volumen der Salzsäure (8.1.2), ml	4	4	4	4	4
Massenkonzentration an Schwefel (als SO ₄), mg/l	0	10	20	50	100

8.4.3 Bestimmung

8.4.3.1 Allgemeines

Das Gerät ist unter angemessenen Bedingungen nach den Anweisungen des Herstellers einzurichten.

Für jedes eingesetzte Gerät sind die Selektivität, die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, die Präzision, der lineare Arbeitsbereich und die Störungen getrennt zu bestimmen.

8.4.3.2 Bestimmung mit Ionenchromatographie (IC)

Flüssigchromatographische Trennung der Ionen mithilfe einer Trennsäule. Anwendung eines Anionentauschers als stationäre Phase und üblicherweise Verwendung wässriger Lösungen von Salzen von ein- oder zweibasigen Säuren als mobile Phasen (Elutionsmittel siehe 8.1.5). Der Leitfähigkeitsdetektor wird mit einem Suppressor kombiniert, der die Leitfähigkeit des Elutionsmittels verringert und die abgetrennten Anionen in deren entsprechende Säuren umwandelt.

Die Konzentration der jeweiligen Anionen wird durch eine Kalibrierung des Gesamtverfahrens bestimmt.

Vor der Injektion in das Analysegerät ist die Probe durch ein Membranfilter der Porengröße 0,45 µm (8.2.4) zu filtrieren, um sämtliche vorhandene partikuläre Stoffe zu entfernen.

8.4.3.3 Durchführung

Der Ionenchromatograph ist nach den Anweisungen des Geräteherstellers einzurichten. Das Gerät ist betriebsbereit, sobald die Basislinie stabil ist und die Peak-Wiederholpräzision einer injizierten Standardlösung innerhalb annehmbarer Grenzen liegt.

8.4.3.4 Kalibrierung

Die Sulfat-Peaks sind zu identifizieren. Grundlage der Berechnung der Konzentrationen ist, dass die Peakfläche sich proportional zur Sulfatkonzentration verhält.

- a) In Abhängigkeit davon, ob ein Standardadditionsverfahren oder ein externes Kalibrierverfahren angewendet wird, sind Kalibrierlösungen wie unter 8.4.2.1 oder 8.4.2.2 beschrieben herzustellen;
- b) die Kalibrierlösungen sind chromatographisch zu analysieren;
- c) die erhaltenen Daten sind zur Berechnung der Regressionsgeraden zu verwenden (bei fehlender Linearität sind die Daten zu verwerfen);
- d) der Anstieg (b) und der Schnittpunkt mit der Ordinate (a) der Kalibrierfunktion sind zu berechnen.

8.4.3.5 Messung

Die Probe ist in den Chromatographen zu injizieren, und der Sulfat-Peak ist zu messen.

Es ist zu überprüfen, ob die zu analysierende Probe im Kalibrierbereich liegt. Ist dies nicht der Fall, ist die Verdünnung zu ändern und ein neuer Versuch durchzuführen.

8.4.3.6 Gültigkeitsüberprüfung der Kalibrierfunktion

Mindestens nach jeder Probenreihe, in jedem Fall jedoch nach jeweils zwanzig Messungen, sind mindestens zwei Kalibrierlösungen verschiedener Konzentration aus dem oberen und dem unteren Teil des Arbeitsbereichs zu messen, um zu überprüfen, ob die Gültigkeit der Kalibrierfunktion weiterhin gegeben ist.

8.5 Angabe der Ergebnisse

8.5.1 Berechnung der Ergebnisse mit dem Standardadditionsverfahren

Im Falle mehrerer Standardadditionen müssen Regressionsverfahren auf der Grundlage des linearen Modells der Variablen y als Funktion der Variablen x angewendet werden, um die Sulfatkonzentration der Prüflösung zu bestimmen. Im Allgemeinen kann dieses Modell wie folgt ausgedrückt werden:

$$\gamma_i = a + b \times x_i \quad (10)$$

In diesem speziellen Fall mit drei Standardadditionen gilt:

$$\gamma_i = S_i \text{ (für } i = 0, 1, 2, 3) \quad (11)$$

$$x_i = \rho_s \times V_i \text{ (für } i = 0, 1, 2, 3) \quad (12)$$

dabei ist/sind

ρ_s die Konzentration der Standardlösung, in mg/l;

V_i die verschiedenen Volumina der zugegebenen Standardlösung, in l;

S_i die Nettosignale nach den verschiedenen Additionen.

Die Werte für b und a sind wie folgt zu berechnen:

$$b = \frac{n \times \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (13)$$

$$a = \frac{\sum y_i - b \times \sum x_i}{n} \quad (14)$$

dabei ist

n die Anzahl der gemessenen Lösungen (im Falle von drei Additionen $n = 4$).

Die Sulfat-Massenkonzentration, ρ_f , in mg/l, des Filtrats der Prüfmenge ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$\rho_f = \frac{a/b}{V_f} \quad (15)$$

dabei ist

V_f das Volumen, in l, des Filtrats der Prüfmenge, die zur Herstellung der Prüflösung verwendet wurde.

Der Sulfatgehalt als Massenanteil an Sulfat, w_{SO_4} , in der Probe, in mg Sulfat je kg Düngemittel, ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$w_{SO_4} = \frac{(\rho_f - \rho_{bl})}{m} \times V_t \quad (16)$$

dabei ist

ρ_f die Massenkonzentration, in mg/l, des Filtrats der Prüfmenge, bestimmt nach Gleichung (15);

ρ_{bl} die Massenkonzentration der Lösung für den Blindversuch, in mg/l;

m die Masse der für die Extraktion verwendeten Probe, in Kilogramm, korrigiert um den Wassergehalt;

V_t das Gesamtvolumen des Extrakts (Filtrat der Prüfmenge), in l.

8.5.2 Berechnung der Ergebnisse mit externer Kalibrierung

Unter Anwendung der Peakfläche und der umgestellten Kalibriergleichung ist die Massenkonzentration, ρ , in Milligramm je Liter, der Anionen in der Lösung wie folgt abzuschätzen:

$$\rho = \frac{(y - a)}{b} \quad (17)$$

dabei ist

y die Sulfat-Peakfläche der zu analysierenden Probe;

a der Schnittpunkt der Kalibrierfunktion mit der Ordinate (siehe Gleichung (14));

b der Anstieg der Kalibrierfunktion (siehe Gleichung (13)).

Sämtliche Verdünnungsschritte sind zu berücksichtigen.