

DIN EN 16963



ICS 65.080

Einsprüche bis 2016-04-12

Entwurf

**Düngemittel –
Bestimmung von Bor, Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink
mit ICP-AES;
Deutsche und Englische Fassung prEN 16963:2016**

Fertilizers –

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

German and English version prEN 16963:2016

Engrais –

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

Version allemande et anglaise prEN 16963:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-02-12 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de 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/stellungnahme 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 (Hausanschrift: 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 55 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16963:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) 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 16963 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

ISO 22036 siehe DIN ISO 22036

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*

DIN ISO 22036, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von Spurenelementen in Bodenextrakten mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)*

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

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

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

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.7g

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 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 Ringversuch	12
10.2 Wiederholpräzision	12
10.3 Vergleichpräzision	12
11 Untersuchungsbericht	16
Anhang A (informativ) Statistische Ergebnisse des Ringversuchs	17
Literaturhinweise	26

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16963:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom 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.

Einleitung

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 den meisten Laboratorien ein gängiges Verfahren. Die Norm kann für die Bestimmung von Bor, Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink in allen nach prEN 16962 und prEN 16964 hergestellten Extrakten angewendet werden. Das Verfahren ist auf mineralische Düngemittel mit Spurennährstoffgehalten $\leq 10\%$ sowie $> 10\%$ anwendbar.

Der Ringversuch gibt die endgültigen Eigenschaften des Verfahrens zur Bestimmung einzelner Spurennährstoffe in Wasser- und Königswasserextrakten, einschließlich der Extraktionsschritte, wieder.

WARNUNG — Anwender dieser Norm sollten mit der normalen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm erhebt nicht den Anspruch, alle Sicherheitsprobleme zu behandeln, die im Zusammenhang mit ihrer Anwendung, wenn überhaupt, auftreten. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, entsprechende Maßnahmen zum Arbeits- und Gesundheitsschutz sowie die Einhaltung aller nationalen gesetzlichen Rahmenbedingungen sicherzustellen.

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass nach dieser Norm durchgeführte 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 prEN 16962 und/oder prEN 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*

prEN 16964, *Düngemittel — Extraktion von Gesamtpurennährstoffen aus Düngemitteln und Beseitigung organischer Verbindungen aus Düngemittlextrakten*

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

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 prEN 16962 oder prEN 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 von einem Spektrometer gestreut und die Intensitäten der Emissionslinien werden mittels photosensitiver Geräte überwacht. Multielementbestimmungen mit sequentiellen oder simultanen optischen Systemen und axialer oder radialer Betrachtung des Plasmas können 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:

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. Die Zunahme des Untergrunds ist bei Messgeräten mit axialer Betrachtung intensiver. Die Untergrundkorrektur ist bei einer Linienverbreiterung, bei der die Messung der Untergrundkorrektur das Analyseergebnis eigentlich verschlechtern würde, nicht erforderlich. Bei einer Überlagerung der Spektrallinien liegt die Wahl einer alternativen Linie am nächsten. Ist dies nicht möglich, kann ein mathematisches Korrekturverfahren (z. B. Verfahren der Interelementkorrektur, Multikomponenten-Spektral-Fitting) zum Kompensieren der Störung angewendet werden.

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 ändert sich die Zufuhr der Lösung zum Zerstäuber, der Wirkungsgrad der Zerstäubung und die Tropfengrößenverteilung des Aerosol und somit die Empfindlichkeit. Auf diesen Störungen beruhende Fehler können durch Verdünnung der Lösungen, Matrixangleichung, Standard-addition oder internen Standard bewältigt 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-Analyse nicht signifikant, können aber im Fall des Auftretens durch sorgfältige Auswahl der Betriebsbedingungen (z. g. Hochfrequenzleistung, Betrachtungsposition, Gas-Durchflussmenge usw.) minimiert werden.

5.6 Störungen durch Memory-Effekt

Störungen durch Memory-Effekt entstehen, wenn Analyten aus einer vorangegangenen Probe zu den in einer neuen Probe gemessenen Signalen beitragen. Die Möglichkeit für Störungen durch Memory-Effekt sollte innerhalb des Analysenverlaufs erkannt werden, und es sollten geeignete Spülschritte und Spülzeiten angewendet werden. Insbesondere die von Bor hergerufenen Memory-Effekte sind in der Literatur ausführlich beschrieben und diese Störquelle könnte möglicherweise wesentlich 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, das mindestens Qualität 2 nach EN ISO 3696 entspricht.

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

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

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

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

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 gewöhnlich mit einer jeweiligen Massenkonzentration von $\rho = 100 \text{ mg/l}$ für jedes Element erhältlich. Diese Lösungen werden als stabil für mehr als 1 Jahr 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 Salpetersäure (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 mindestens 99,95 %.

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 Geräts 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 (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 eine erhöhte Störung

beobachtet. Die Spektrallinien werden entweder in sequentieller oder simultaner Weise gemessen und aufgezeichnet.

8 Durchführung

8.1 Herstellung der Prüf- und Blindlösung

Ein aliquoter Teil des nach prEN 16962 oder erhaltenen prEN 16964 Extrakts wird in einem oder mehreren Schritten so verdünnt, dass eine Endkonzentration des zu bestimmenden Elements erhalten wird, die etwa in der Mitte des vorgegebenen Kalibrierbereichs (8.2) liegt. Im letzten Verdünnungsschritt wird ein geeignetes Volumen des Extrakts oder verdünnten Extrakts in einen 100-ml-Messkolben gegeben, mit verdünnter Salpetersäure (6.2.2) bis zur Marke aufgefüllt und gründlich durchmischt.

Es ist eine Blindlösung herzustellen, indem nur die in der gleichen Weise wie die Prüflösung verdünnte Extraktionslösung pipettiert wird.

Bei Königswasserextrakten, für die eine weitere Verdünnung nicht angebracht ist, werden diese Extrakte direkt zur Messung mit Kalibrierlösungen der gleichen Konzentration an Königswasser verwendet. Die unverdünnten Königswasserextrakte dürfen auch für die Bestimmung von Cadmium, Chrom, Blei und Nickel nach EN 16319 verwendet werden.

8.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

Volumina von 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml und 5 ml Standardlösung (6.5.1) werden in fünf 100-ml-Messkolben pipettiert. Es werden die jeweils notwendigen Volumina an Säure (6.2.1, 6.2.2 oder 6.4) zugegeben, damit die Endkonzentration an Säure in der Prüflösung (8.1) und den Kalibrierlösungen gleich ist, und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Massenkonzentration jedes Elements in der Kalibrierlösung beträgt: 0 mg/l; 0,5 mg/l; 1 mg/l; 2 mg/l und 5 mg/l. Es können gemischte Kalibrierlösungen für alle Elemente oder einzelne Reihen von Kalibrierlösungen für jedes Element verwendet werden. Erforderlichenfalls können Kalibrierlösungen mit höheren oder niedrigeren Konzentrationen in der gleichen Weise hergestellt werden.

ANMERKUNG 1 Geringe Unterschiede in der Säurekonzentration zwischen Probenextrakten und Kalibrierlösungen beeinträchtigen die Messungen üblicherweise nicht.

Für die Bestimmung von Bor ist es notwendig, Verunreinigungen der Extrakte, Blindproben und Kalibrierlösungen mit Bor aus Borosilicatglas und/oder Reinigungsmitteln zu vermeiden. Der Kontakt dieser Lösungen mit Borosilicatglas ist zu vermeiden oder zu minimieren.

ANMERKUNG 2 Es ist möglich, das Messgerät für höhere Spurennährstoff-Konzentrationen zu kalibrieren, wenn die Kalibrierkurve linear ist.

Soweit möglich, ist das Zerstäuben von Lösungen mit hoher Borkonzentration zu vermeiden. Diese können zu einem sehr starken Memory-Effekt des Messgeräts führen. In Fällen, in denen das Messen von Proben mit hoher Borkonzentration nicht vermieden werden kann, sollten umfangreiche Spülschritte mit verdünnter Salpetersäure durchgeführt werden, um das Bor nach der Analyse aus dem System zu spülen. Die Wirksamkeit der Spülschritte sollte durch Messung einer Blindprobe verifiziert werden; weitere Analysen sollten verschoben werden, bis die für die Blindprobe erhaltene Emissionsintensität wieder der der Kalibrierblindlösung entspricht.

8.3 Messung

8.3.1 Gerätebedingungen

Auf Grund der Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten von Messgeräten können keine genauen Anweisungen für den Betrieb eines bestimmten Messgerätes gegeben werden. Die vom Hersteller

bereitgestellten Angaben bezüglich Wartezeit, Gerätestabilität, Gas-Durchflussmengen, Plasmabedingungen, Zerstäuberbedingungen, Probenzufuhr(rate) usw., sollten eingehalten werden.

Tabelle 1 enthält Beispielbedingungen für zwei Messgerätetypen (radiale und axiale Betrachtung). Die empfohlenen Wellenlängen sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Software des Messgeräts wird zum Berechnen der Konzentrationen der Elemente in den einzelnen Prüflösungen verwendet. Sämtliche Prüflösungen, Blindlösungen und Kalibrierlösungen werden unter den gleichen Bedingungen mit Untergrundkorrektur und anderen geeigneten Schritten zur Beseitigung oder Minimierung von Störungen gemessen.

8.3.2 Optimierung der Gerätebedingungen

Ziel ist die Ermittlung der höchsten Empfindlichkeit und Präzision sowie die Minimierung der Störungen für den zu verwendenden Liniensatz. Der Emissionswirkungsgrad ist neben anderen Parametern mit der Plasmatemperatur verbunden, die eine Funktion der HF-Leistung, Argon-Durchflussmenge und Betrachtungshöhe (bei radial betrachteten Plasmen) ist. Die Art des Zerstäubers und die Probenzufuhr rate haben ebenfalls Einfluss auf das Signal und den Untergrund.

8.3.3 Störungen

Der Untergrund muss während der Analyse (unmittelbar) neben den Linien des Analyten gemessen werden. Die für die Messung der Untergrundintensität auf einer oder beiden Seiten der Analysenlinie (Hauptlinie) ausgewählte Position wird von der Komplexität des Spektrums neben der Analysenlinie bestimmt. Bei Analyse einer unbekannten Matrix ist es notwendig, das Signal von jedem zu messenden Element durch Betrachtung des Bereichs der Linie auf mögliche Störungen zu untersuchen. Wenn spektrale Störungen (teilweise Linienüberlagerung, vollständige Linienüberlagerung) auftritt, muss die Messung bei einer anderen Wellenlänge durchgeführt werden. Ist dies nicht möglich, sollte eine Korrektur der Störung mittels mathematischer Korrekturverfahren vorgenommen werden. Eine hohe Plasmaleistung kann den Matrixeinfluss minimieren. Beispiele geeigneter Gerätebedingungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Es sollten Spektrallinien ausgewählt werden, die frei von Störungen durch andere Elemente sind. In Tabelle 2 sind empfohlene Wellenlängen angeführt. Da die spektralen Störungen von der Geräteauflösung abhängen, müssen sie für jeden Gerätetyp in praktischen Voruntersuchungen mit Gemischen von Standardlösungen, die die in Düngemitteln üblicherweise vorkommenden Elemente in veränderlichen Konzentrationen enthalten, ermittelt werden.

ANMERKUNG Bei hohen Analytkonzentrationen und/oder starker Verdünnung der Extrakte, die für die Bestimmung von Spurenelementen (Spurennährstoffen) in Düngemitteln typisch ist, werden die spektralen Störungen gewöhnlich vernachlässigt, wenn Messgeräte mit angemessener spektraler Auflösung verwendet werden.

8.3.4 Matrixeffekte

Die Kalibrierblindlösung und Kalibrierlösungen, die Lösung zur Verifizierung der Kalibrierung (eine der zum Überprüfen der Gerätekalibrierung verwendeten Kalibrierstandardlösungen), die Blindprobe, die Probenlösungen und die Qualitätskontrolllösungen werden nach der Stabilisierung des Messgeräts und Verifizierung der stabilen Bedingungen gemessen. Die Emissionsintensität der Lösung ist mindestens zweimal abzulesen und der Mittelwert zu bilden. Nach jeweils 20 Proben oder weniger sowie am Ende muss eine Kalibrierblindlösung und eine Lösung zum Überprüfen der Kalibrierung gemessen werden.

Bei jeder unbekannten Probenmatrix ist Folgendes zu überprüfen:

- Matrixeffekte durch Messen einer aufgestockten Probe;
- Matrixeffekte durch Messen einer fünffach verdünnten Probe (für die Verdünnung wird verdünnte Salpetersäure nach 6.1.2 verwendet);
- Matrixeffekte durch Analyse bei einer anderen Wellenlänge.

Die Wiederfindung der Aufstockung muss zwischen 90 % und 110 % betragen. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen für die Ausgangsprobe und die fünffach verdünnte Probe muss weniger als 10 % betragen. Wenn die Wiederfindung der Aufstockung oder der Unterschied für die verdünnte Probe den angegebenen Grenzwert überschreitet, sollte das Verfahren der Standardaddition oder die Kalibrierung mit Matrixangleichung angewendet werden.

8.3.5 Aufstocken

Eine bekannte Menge der Standardlösung des Analyten und eine gleiche Menge der Blindprobenlösung werden zu zwei getrennten, aber gleichen Teilmengen der Probenlösung (oder ihrer Verdünnung) gegeben. Die Aufstockung sollte dem 0,4- bis 2-Fachen der in der Probe erwarteten Massenkonzentration entsprechen. Beide Lösungen werden als Probenlösung gemessen. Die „gemessene Aufstockkonzentration“ ist als die Differenz in der Massenkonzentration zwischen den beiden aufgestockten Probenteilmengen zu bestimmen.

BEISPIEL Aufstockverfahren: 10 ml Düngemittel-extrakt oder verdünnter Extrakt werden in zwei Reagenzgläser pipettiert, 0,1 ml der Mehrelement-Standardlösung (6.2.2) werden in das erste Reagenzglas und 0,1 ml der Blindlösung in das zweite Reagenzglas gegeben. Nach gründlichem Durchmischen wird gemessen. Um eine höhere Konzentration eines Elements durch Aufstocken zu erreichen, können Stammlösungen höherer Konzentration verwendet werden.

ANMERKUNG 1 Wenn die nach dem Standardadditionsverfahren und dem Standardkalibrierverfahren erhaltenen Ergebnisse gleich sind, kann das Verfahren mit Kalibrierkurve angewendet werden.

Das Standardadditionsverfahren, die Wiederfindung der Aufstockung und die Verdünnung werden empfohlen, um die Wirksamkeit der Störungsminderung zu überprüfen, insbesondere in komplizierten Matrices und bei unbekannten Proben.

Tabelle 1 — Beispiel für Geräteparameter
(Messgerät mit radialer Betrachtung – Spectro Blue, Messgerät mit axialer Betrachtung – iCAP 6000¹⁾)

Plasmabetrachtung	Radial	Axial
Plasmaleistung	1 550 W	1 250 W
Kühlmittelfluss	14,50 l·min ⁻¹	12,00 l·min ⁻¹
Zusatzgasfluss	1,00 l·min ⁻¹	0,50 l·min ⁻¹
Zerstäuberfluss	1,00 l·min ⁻¹	0,65 l·min ⁻¹
Schlauch(quetsch)pumpe	30 rpm	30 rpm

1) Das Messgerät mit radialer Betrachtung Spectro Blue und das Messgerät mit axialer Betrachtung iCAP 6000 sind Beispiele von im Handel erhältlichen geeigneten Messgeräten. Diese Angabe dient nur der Information des Anwenders dieser Europäischen Norm und stellt keine Anerkennung dieser Produkte durch CEN dar. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass sie zu denselben Ergebnissen führen.

Tabelle 2 — Empfohlene Wellenlängen

Element	Wellenlänge (nm)	Störende Elemente
B	249,773	Fe
	208,959	Al, Mo
	249,678	
Co	228,616	Ti
Cu	324,754	Ti, Fe
	327,396	
Fe	259,941	Co
	238,204	
Mn	259,373	Fe
	257,610	Fe, Mo, Cr
	293,306	Al, Fe
Mo	202,030	Al, Fe
	202,095	
Zn	213,856	Cu, Ni, Fe
	206,200	Cr

ANMERKUNG 2 Alternative Wellenlängen können entsprechend dem Messgerät und den Herstellerempfehlungen angewendet werden.

9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Die Menge der Elemente in der Probe ist durch Bezug auf die Kalibrierlösungen und Berücksichtigung des Blindwerts zu berechnen.

Der Gehalt eines Elements im Düngemittel, w_X , ist als Massenanteil in Prozent nach Gleichung (1) zu berechnen.

$$w_X = \frac{V_{\text{extr}} \times (X_S - X_b) \times D \times 100}{1\,000 \times 1\,000 \times M} \quad (1)$$

Dabei ist

w_X der Massenanteil des einzelnen Elements, in Prozent;

V_{extr} das Volumen des Extrakts nach der Extraktion (nach prEN 16962 oder prEN 16964), in ml;

X_S die Konzentration der Prüflösung entsprechend der aufgezeichneten Kalibrierkurve, in mg/l;

X_b die Konzentration der Blindlösung entsprechend der aufgezeichneten Kalibrierkurve, in mg/l;

M die Masse der Messprobe, in g;

D der Verdünnungsfaktor, berechnet nach:

$$D = \frac{V_1}{V_{p1}} \times \frac{V_2}{V_{p2}} \times \dots \times \frac{V_n}{V_{pn}} \quad (2)$$

Dabei sind

$V_{1,2,\dots,n}$ die Volumina der Messkolben, in ml;

$V_{p1,2,\dots,n}$ die Volumina der pipettierten Lösungen, die für einen einzelnen Verdünnungsschritt verwendet wurden, in ml.

10 Präzision

10.1 Ringversuch

2015 wurde ein Ringversuch mit 34 teilnehmenden Laboratorien aus 11 europäischen Ländern an 10 verschiedenen Proben von Düngemittlextrakten, die nach prEN 16962 und prEN 16964 hergestellt wurden, durchgeführt. Dieser Ringversuch lieferte die in Anhang A angeführten Präzisionsdaten.

Die aus diesem Ringversuch abgeleiteten Werte gelten möglicherweise nicht für andere Konzentrationsbereiche und Matrices als die in Anhang A angegebenen.

10.2 Wiederholpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei unabhängigen Einzelprüfergebnissen, die mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial im selben Laboratorium von demselben Prüfer mit demselben Messgerät innerhalb einer kurzen Zeitspanne erhalten wird, wird in nicht mehr als 5 % der Fälle den in Tabelle 3 bis Tabelle 7 angeführten Wert r überschreiten.

10.3 Vergleichpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei Einzelprüfergebnissen, die mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial in verschiedenen Laboratorien von verschiedenen Prüfern mit verschiedenen Messgeräten erhalten wird, wird in nicht mehr als 5 % der Fälle den in Tabelle 3 bis Tabelle 9 angeführten Wert R überschreiten.

Tabelle 3 — Bor – Mittelwerte, Wiederholgrenzen und Vergleichsgrenzen

Probe	Extraktion mit Königswasser nach prEN 16962					
	B ≤ 10 %			B > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	0,307 9	0,014 4	0,053 3	–	–	–
Nr. 3	0,054 8	0,004 78	0,031 21	–	–	–
Nr. 4	0,017 34	0,001 9	0,007 9	–	–	–
Nr. 5	–	–	–	10,83	0,64	1,90
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964					
	B ≤ 10 %			B > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	0,297 8	0,016 8	0,063 0	–	–	–
Nr. 3	0,046 81	0,002 42	0,013 24	–	–	–
Nr. 4	0,012 48	0,000 98	0,004 8	–	–	–
Nr. 5	–	–	–	10,73	0,37	2,98

Tabelle 4 — Cobalt – Mittelwerte, Wiederholgrenzen und Vergleichsgrenzen

Probe	Extraktion mit Königswasser nach prEN 16962		
	Co ≤ 10 %		
	$\bar{x}$	r	R
Nr. 2	0,448 9	0,021 7	0,096 8
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964		
	Co ≤ 10 %		
	$\bar{x}$	r	R
Nr. 2	0,437 8	0,021 3	0,077 6

Tabelle 5 — Kupfer – Mittelwerte, Wiederholgrenzen und Vergleichsgrenzen

Probe	Extraktion mit Königswasser nach prEN 16962					
	Cu ≤ 10 %			Cu > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	0,517 8	0,017 3	0,075 9	–	–	–
Nr. 4	0,074 65	0,003 97	0,018 54	–	–	–
Nr. 6	–	–	–	14,57	0,50	1,80
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964					
	Cu ≤ 10 %			Cu > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	0,511 2	0,026 6	0,114 1	–	–	–
Nr. 4	0,033 69	0,005 08	0,020 03	–	–	–
Nr. 6	–	–	–	14,45	0,4	3,46

Tabelle 6 — Eisen – Mittelwerte, Wiederholgrenzen und Vergleichsgrenzen

Probe	Extraktion mit Königswasser nach prEN 16962					
	Fe ≤ 10 %			Fe > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	1,044	0,031	0,145	–	–	–
Nr. 4	0,680 5	0,039 5	0,186 5	–	–	–
Nr. 7	–	–	–	13,6	0,38	1,40
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964					
	Fe ≤ 10 %			Fe > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	1,011	0,054	0,576	–	–	–
Nr. 4	0,028 34	0,006 37	0,029 33	–	–	–
Nr. 7	–	–	–	12,89	0,35	2,19

Tabelle 7 — Mangan – Mittelwerte, Wiederholgrenzen und Vergleichgrenzen

Probe	Extraktion mit Königswasser nach prEN 16962					
	Mn ≤ 10 %			Mn > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	1,510	0,059	0,196	–	–	–
Nr. 4	0,205 3	0,018 5	0,067	–	–	–
Nr. 8	–	–	–	32,03	1,23	4,14
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964					
	Mn ≤ 10 %			Mn > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	1,412	0,093	0,686	–	–	–
Nr. 4	0,054 5	0,005 05	0,029 1	–	–	–
Nr. 8	–	–	–	31,70	0,59	3,30

Tabelle 8 — Molybdän – Mittelwerte, Wiederholgrenzen und Vergleichgrenzen

Probe	Extraktion mit Königswasser nach prEN 16962					
	Mo ≤ 10 %			Mo > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	0,011 03	0,000 67	0,002 55	–	–	–
Nr. 2	4,674	0,193	0,634	–	–	–
Nr. 4	0,011 23	0,001 12	0,003 16	–	–	–
Nr. 9	–	–	–	38,77	1,55	7,84
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964					
	Mo ≤ 10 %			Mo > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	0,010 92	0,000 94	0,002 56	–	–	–
Nr. 2	4,613	0,226	1,244	–	–	–
Nr. 4	0,007 011	0,001 314	0,004 746	–	–	–
Nr. 9	–	–	–	39,57	1,15	5,58