

DIN EN 16965



ICS 65.080

Einsprüche bis 2016-04-12

Entwurf**Düngemittel –
Bestimmung von Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan und Zink mit
Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (FAAS);
Deutsche und Englische Fassung prEN 16965:2016**

Fertilizers –

Determination of cobalt, copper, iron, manganese and zinc using flame atomic absorption spectrometry (FAAS);

German and English version prEN 16965:2016

Engrais –

Dosage du cobalt, du cuivre, du fer, du manganèse et du zinc par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS);

Version allemande et anglaise prEN 16965:2016

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 41 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16965:2016) 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 16965:2016 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 Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan und Zink mit Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (FAAS)

Engrais — Dosage du cobalt, du cuivre, du fer, du manganèse et du zinc par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS)

Fertilizers — Determination of cobalt, copper, iron, manganese and zinc using flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

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
6 Reagenzien	6
7 Geräte	7
8 Durchführung	7
8.1 Herstellung der Prüf- und Blindlösungen	7
8.2 Herstellung der Kalibrierlösungen	7
8.3 Messung	7
9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	8
10 Präzision	9
10.1 Ringversuch	9
10.2 Wiederholpräzision	9
10.3 Vergleichpräzision	9
11 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Statistische Ergebnisse des Ringversuchs	13
Literaturhinweise	20

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16965:2016) 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 Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (FAAS) wird verbreitet angewendet und ist in den meisten Laboratorien ein gängiges Verfahren. Die Norm kann für die Bestimmung von Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan und Zink in allen nach prEN 16962 und prEN 16964 hergestellten Extrakten angewendet werden. Das Verfahren ist auf mineralische Düngemittel mit einem Spurennährstoffgehalt von $\leq 10\%$ 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 gibt nicht vor, 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

Das vorliegende Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung von Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan und Zink in Düngemittelextrakten mit Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (FAAS) 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 FAAS 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 Düngemittelextrakten*

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

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 FAAS-Messung der Konzentration der Elemente in Düngemittelextrakten, die nach prEN 16962 und/oder prEN 16964 hergestellt wurden. Die Elemente werden nach angemessener Verdünnung der Extrakte bestimmt. Zum Beseitigen möglicher Störungen werden Untergrundkorrektur, Matrixangleichung und Lanthanzugabe angewendet.

5 Störungen

Die Matrixangleichung kann Störungen vermeiden, die auf dem unterschiedlichen physikalischen Verhalten der Standards und Proben beruhen (insbesondere kann eine unterschiedliche Viskosität das Ansaugen der Lösung beeinflussen). Lichtstreuung wird durch Untergrundkorrektur kompensiert. Eine Ionisierung von Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan und Zink in der Luft-Acetylen-Flamme kann vernachlässigt werden. Die Bildung von hochschmelzenden (schwer atomisierbaren) Verbindungen wird durch Zugabe eines Freisetzungsreagens (Lanthan) verhindert.

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, Cobalt-, Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Zink-Standard-Stammlösungen, $\rho = 1\,000 \text{ mg/l}$ für jedes Element.

Sowohl Einelement-Stammlösungen als auch Mehrelement-Stammlösungen mit angemessener Spezifikation, die die verwendete Säure und das Herstellungsverfahren angibt, sind im Handel erhältlich. Diese 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.

10 ml der jeweiligen Standard-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 Lanthanlösung, $\rho = 10 \text{ g/l}$ Lanthan.

11,73 g Lanthanoxid (La_2O_3) werden in ein 500-ml-Becherglas gegeben, gefolgt von 150 ml Wasser und der langsamen Zugabe von 140 ml Salpetersäure (6.2.1). Nach dem vollständigen Lösen wird die Lösung quantitativ in einen 1 000-ml-Messkolben überführt und mit Wasser (6.1) auf 1 l aufgefüllt, worauf gründlich zu durchmischen ist. Die Stoffkonzentration dieser Lösung beträgt etwa 0,5 mol/l in Salpetersäure.

Alternativ, darf Lanthanchlorid, Lanthansulfat oder Lanthannitrat verwendet werden.

Alternative Verfahren: 26,7 g Lanthanchlorid-Heptahydrat ($\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) oder 31,2 g Lanthannitrat-Hexahydrat [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$] oder 26,2 g Lanthansulfat-Nonahydrat [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$] werden in 150 ml Wasser (6.1) gelöst und anschließend mit 100 ml der Salpetersäure mit 5 mol/l (6.2.1) versetzt. Nach dem Lösen wird mit Wasser (6.1) auf 1 l aufgefüllt. Gründlich mischen. Die Stoffkonzentration dieser Lösung beträgt etwa 0,5 mol/l in Salpetersäure.

7 Geräte

7.1 Atomabsorptionsspektrometer, ausgestattet mit:

- einer Hohlkathodenlampe oder einer anderen geeigneten Lichtemissionsquelle;
- Untergrundkorrektur;
- einem Brenner, der für eine Luft-Acetylen-Flamme geeignet ist.

WARNUNG — Es ist unbedingt erforderlich, dass die Sicherheitsanweisungen des Herstellers bei der Verwendung dieses Geräts genau eingehalten werden.

8 Durchführung

8.1 Herstellung der Prüf- und Blindlösungen

Ein aliquoter Teil des nach prEN 16962 oder erhaltenen prEN 16964 Wasser- oder Königswasserextrakts wird in einem oder mehreren Schritten so verdünnt, dass eine Endkonzentration des zu bestimmenden Elements im vorgegebenen Kalibrierbereich (8.2) erhalten wird. Im letzten Verdünnungsschritt wird ein geeignetes Volumen des Extrakts oder verdünnten Extrakts in einen 100-ml-Messkolben gegeben, mit 10 ml verdünnter Salpetersäure (6.2.1) und 10 ml der Lanthanlösung (6.6) versetzt, mit Wasser 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 den Extrakten, für die eine weitere Verdünnung nicht angebracht ist, werden 20 ml des Probenextrakts in einen 25-ml-Messkolben pipettiert, mit 2,5 ml Lanthanlösung (6.6) versetzt und mit Wasser (6.1) bis zur Marke aufgefüllt. Nach gründlichem Mischen ist die Lösung fertig für die Messung.

8.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

Volumina von 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml und 5 ml der Standardlösung (6.5.1) werden in 100-ml-Messkolben pipettiert und mit 10 ml der Lanthanlösung (6.6) versetzt. Es wird so viel verdünnte Säure (6.2.1, 6.2.2 oder 6.4) zugegeben, dass die Endkonzentration an Säure in der Prüflösung (8.1) und 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 dürfen 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 gewöhnlich nicht.

ANMERKUNG 2 Der Kalibrierbereich kann für Fe und Mn auf bis zu 10 mg/l erweitert werden.

Obwohl nachgewiesen wurde, dass die Lanthanzugabe und Untergrundkorrektur für einige Elemente und/oder Matrices nicht notwendig ist, wird ausdrücklich empfohlen, die Untergrundkorrektur und Lanthanzugabe für alle Elemente und Matrices anzuwenden.

8.3 Messung

Das Atomabsorptionsspektrometer (7.1) ist entsprechend den Herstelleranweisungen auf die richtige Wellenlänge einzustellen (siehe Tabelle 1). Mittels Ansaugen einer Kalibrierlösung (8.2) werden die Ansaugbedingungen, Brennerhöhe und Flammenbedingungen optimiert. Die Reihe der Kalibrierlösungen wird in ansteigender Reihenfolge angesaugt. Die Verzögerung und die Integrationszeit werden entsprechend den Herstelleranweisungen eingestellt (üblicherweise sind 3 s Verzögerung und 3 s bis 5 s Integrationszeit ausreichend). Es sollte darauf geachtet werden, sicherzustellen, dass die Extinktion bei Verwendung von

Standards höherer Konzentration < 1 ist und vorzugsweise nicht größer als 0,7. Die Software des Messgeräts wird zum Erstellen der Kalibrierkurve und zum Berechnen der Konzentrationen der Elemente in den einzelnen Prüflösungen verwendet. Sämtliche Prüflösungen, Blindlösungen und Kalibrierlösungen werden unter den gleichen Bedingungen mit Untergrundkorrektur und Zugabe von Lanthan zur Beseitigung oder Minimierung von Störungen gemessen.

Zum Prüfen der Wirksamkeit der Störungsbeseitigung wird insbesondere in komplizierten Matrices und bei unbekannten Proben das Standardadditionsverfahren oder das Aufstocken und Bestimmen der Wiederfindungsrate empfohlen.

Für die Bestimmung von Zn ist gewöhnlich eine angemessene Brennerrotation notwendig.

Tabelle 1 — Empfohlene Wellenlängen

Element	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
Wellenlänge (nm)	240,7	324,8	248,3	279,6	213,8

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 23 teilnehmenden Laboratorien aus 11 europäischen Ländern an 8 verschiedenen Proben von Düngemittel-extrakten, 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 2 bis Tabelle 6 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 2 bis Tabelle 6 angeführten Wert R überschreiten.

Tabelle 2 — Cobalt – Mittelwerte, Wiederholgrenzen und Vergleichsgrenzen

Probe	Extraktion mit Königswasser nach prEN 16962		
	Co ≤ 10 %		
	$\bar{x}$	r	R
Nr. 2	0,440 1	0,030 5	0,122 9
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964		
	Co ≤ 10 %		
	$\bar{x}$	r	R
Nr. 2	0,439 6	0,011 3	0,062 8

Tabelle 3 — 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	0,514 7	0,016 2	0,065 9	–	–	–
Nr. 4	0,075 03	0,004 76	0,027 43	–	–	–
Nr. 6	–	–	–	14,51	0,48	1,43
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964					
	Cu ≤ 10 %			Cu > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	0,489 5	0,022 7	0,102 4	–	–	–
Nr. 4	0,037 01	0,005 13	0,017 83	–	–	–
Nr. 6	–	–	–	14,02	0,46	3,49

Tabelle 4 — 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	1,068	0,040	0,199	–	–	–
Nr. 4	0,652 1	0,037 6	0,262 0	–	–	–
Nr. 7	–	–	–	13,32	0,51	1,74
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964					
	Fe ≤ 10 %			Fe > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	0,987 9	0,045 9	0,353 5	–	–	–
Nr. 4	0,029 30	0,007 60	0,036 01	–	–	–
Nr. 7	–	–	–	12,61	0,42	6,01

Tabelle 5 — Mangan – Mittelwerte, Wiederholgrenzen und Vergleichsgrenzen

Probe	Extraktion mit Königswasser nach prEN 16962					
	Mn ≤ 10 %			Mn > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	1,492	0,042	0,219	–	–	–
Nr. 4	0,197 7	0,014 8	0,069 4	–	–	–
Nr. 8	–	–	–	31,81	1,46	3,39
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964					
	Mn ≤ 10 %			Mn > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	1,444	0,045	0,523	–	–	–
Nr. 4	0,055 25	0,003 9	0,027 09	–	–	–
Nr. 8	–	–	–	31,29	1,18	10,07

Tabelle 6 — Zink – Mittelwerte, Wiederholgrenzen und Vergleichsgrenzen

Probe	Extraktion mit Königswasser nach prEN 16962					
	Zn ≤ 10 %			Zn > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	1,107	0,061	0,152	–	–	–
Nr. 3	0,017 62	0,000 78	0,004 53	–	–	–
Nr. 4	0,076 34	0,005 05	0,010 01	–	–	–
Nr. 10	–	–	–	35,26	1,65	4,74
Probe	Extraktion mit Wasser nach prEN 16964					
	Zn ≤ 10 %			Zn > 10 %		
	$\bar{x}$	r	R	$\bar{x}$	r	R
Nr. 1	1,078	0,047	0,244	–	–	–
Nr. 3	0,001 139	0,000 667	0,001 594	–	–	–
Nr. 4	0,006 665	0,003 407	0,008 901	–	–	–
Nr. 10	–	–	–	34,43	1,30	9,68