

DIN EN 17041



ICS 65.080

Einsprüche bis 2016-10-19

Entwurf

**Düngemittel –
Bestimmung von Bor in Konzentrationen ≤ 10 % durch Spektrometrie mit
Azomethin-H;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17041:2016**

Fertilizers –

Determination of boron in concentrations ≤ 10 % using spectrometry with azomethine-H;
German and English version prEN 17041:2016

Engrais –

Dosage du bore dans des concentrations ≤ 10 % par spectrométrie avec l'azomethine-H;
Version allemande et anglaise prEN 17041:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-08-19 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 33 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17041:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird. Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-03-02 AA „Düngemittel“ des DIN-Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 17041 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 Bor in Konzentrationen ≤ 10 % durch Spektrometrie mit Azomethin-H

Engrais — Dosage du bore dans des concentrations ≤ 10 % par spectrométrie avec l'azomethine-H

Fertilizers — Determination of boron in concentrations ≤ 10 % using spectrometry with azomethine-H

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8f

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Probenahme und Probenvorbereitung	5
6 Reagenzien	6
7 Geräte	7
8 Durchführung	7
8.1 Allgemeines	7
8.2 Herstellung von Kalibrierlösungen	7
8.3 Herstellung der Prüflösungen	7
8.4 Herstellung der Korrekturlösungen	8
8.5 Farbentwicklung	8
8.6 Messung	8
9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	8
10 Untersuchungsbericht	9
Anhang A (informativ) Daten der durchgeführten Verifikation — Vergleich ICP-AES-Verfahren und spektralphotometrisches Verfahren mit Azomethin-H	10
A.1 Einleitung	10
A.2 Validierung basierend auf Wasserextraktion	10
A.2.1 In dieser Validierungsstudie verwendete Prüfmateriale	10
A.2.2 Ergebnisse der Validierungsstudie	11
A.2.3 Schlussfolgerungen	12
A.3 Validierung basierend auf Königswasser-Extraktion	12
A.3.1 In dieser Validierungsstudie verwendete Prüfmateriale	12
A.3.2 Ergebnisse der Validierungsstudie	14
A.3.3 Schlussfolgerungen	15
Literaturhinweise	16

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17041:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

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

Einleitung

Die Erarbeitung dieses Dokuments durch das CEN basiert auf einem Mandat der Europäischen Kommission und der Europäischen Freihandelsassoziation (Mandat M/335) über die Modernisierung der Verfahren zur Analyse von Düngemitteln im Rahmen der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 [1].

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 spektralphotometrische Bestimmung mit Azomethin-H ist arbeitsintensiver als die Bestimmung mit ICP-AES (prEN 16963), aber das Verfahren ist zuverlässig und relativ preiswert und stellt eine Option dar, wenn ICP-AES nicht verfügbar ist. Die spektralphotometrische Bestimmung kann durch Eisen beeinflusst werden und auch der Beseitigung organischer Verbindungen und den durch die Farbe des Extrakts verursachten Interferenzen sollte höhere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Das Verfahren zur Beseitigung organischer Verbindungen aus den Extrakten ist in prEN 16962 angegeben.

Diese Europäische Norm kann für die Bestimmung von Bor in nach prEN 16962 und prEN 16964 hergestellten Extrakten angewendet werden. Das Verfahren kann auf mineralische Düngemittel mit Borgehalten ≤ 10 % angewendet werden.

WARNUNG — Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der normalen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische 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 zu ergreifen 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 Gesamtbor und aus Wasser extrahierbarem Bor in mineralischen Düngemitteln fest, die weniger oder gleich 10 % Bor enthalten. Das Verfahren eignet sich nicht für Düngemittel mit Fe-Konzentrationen, die mehr als zwanzig Mal höher sind als die Konzentration an Bor.

Die Extraktionsverfahren sind in prEN 16962 und/oder prEN 16964 festgelegt.

Das Verfahren kann auch für die Bestimmung von Bor in mineralischen Düngemitteln, die mehr als 10 % Bor enthalten, nach entsprechender Verdünnung der Extrakte verwendet werden.

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 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*

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

prEN 16964, *Düngemittel — Extraktion von Gesamtspurennährstoffen aus Düngemitteln und Beseitigung organischer Verbindungen aus Düngemittelextrakten*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderung und Prüfverfahren (ISO 3696)*

3 Begriffe

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

4 Kurzbeschreibung

Bor reagiert mit Azomethin-H und der gelbe Komplex wird spektralphotometrisch bei 410 nm bestimmt. Störionen werden mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) maskiert. Die vom intensiv farbigen Fe(III)-EDTA-Komplex verursachten Störungen werden durch Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) beseitigt.

5 Probenahme und Probenvorbereitung

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

Die Probenvorbereitung muss nach EN 1482-2 erfolgen. Die Probenextrakte müssen nach prEN 16962 und/oder prEN 16964 hergestellt werden.

6 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen einen anerkannten analytischen Reinheitsgrad und eine vernachlässigbare Konzentration an Bor im Vergleich zur niedrigsten Konzentration dieses Elements in der Probenlösung aufweisen.

Alle Reagenzien einschließlich des Wassers sollten auf das Vorhandensein von Bor getestet werden.

6.1 Wasser für die Extraktion, Qualität 2 nach EN ISO 3696 und frei von Bor.

6.2 EDTA-Pufferlösung.

6.2.1 Ammoniumacetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$).

6.2.2 Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (Na_2EDTA).

6.2.3 Essigsäure, $\rho = 1,11 \text{ g/ml}$.

In einen 500-ml-Messkolben (7.4) mit 300 l Wasser (6.1) wird folgendes gegeben: 75 g Ammoniumacetat (6.2.1), 10 g Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (6.2.2) und 40 ml Essigsäure (6.2.3). Das Volumen wird mit Wasser (6.1) aufgefüllt und kräftig gemischt. Der pH-Wert der Lösung, der mittels einer Glaselektrode (7.9) geprüft wird, muss bei $4,8 \pm 0,1$ liegen. Die Lösung wird in einer Kunststoffflasche (7.6) aufbewahrt.

6.3 Azomethin-H-Lösung.

6.3.1 Azomethin-H ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NNaO}_8\text{S}_2$).

6.3.2 Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

In einen 200-ml-Messkolben (7.3) wird folgendes gegeben: 10 ml Pufferlösung (6.2), 400 mg Azomethin-H (6.3.1) und 2 g Ascorbinsäure (6.3.2). Das Volumen wird mit Wasser (6.1) aufgefüllt und kräftig gemischt. Die Lösung ist 3 Tage lang stabil.

6.4 Bor-Kalibrierlösungen.

6.4.1 Bor-Stammlösung, 100 mg/l.

0,5719 g Borsäure (H_3BO_3) werden in einem 1 000-ml-Messkolben (7.5) in Wasser (6.1) gelöst. Das Volumen wird mit Wasser (6.1) aufgefüllt und kräftig gemischt. Die Lösung wird in eine Kunststoffflasche (7.6) umgefüllt und bei (4 bis 8) °C gelagert.

Im Handel erhältliche Stammlösungen mit ausreichender Spezifikation dürfen verwendet werden. Die Lösung wird für mehr als 1 Jahr als stabil erachtet, jedoch sollten in Bezug auf die zugesicherte Stabilität die Empfehlungen des Herstellers berücksichtigt werden.

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

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

350 ml Salpetersäure(6.5) werden zu 650 ml Wasser (6.1) gegeben.

7 Geräte

7.1 Laborglasgeräte.

WICHTIG — Es ist erforderlich, den Kontakt aller Lösungen mit Borosilicatglas zu minimieren. Es sollte geeigneter Kunststoff oder Siliciumdioxid verwendet werden. Glasmesskolben dürfen für die Herstellung des korrekten Volumens, nicht aber für die Aufbewahrung von Extrakten und Lösungen verwendet werden.

7.2 Messkolben, Nennvolumen 100 ml.

7.3 Messkolben, Nennvolumen 200 ml.

7.4 Messkolben, Nennvolumen 500 ml.

7.5 Messkolben, Nennvolumen 1 000 ml.

7.6 Kunststoffflaschen.

7.7 Küvetten, 10 mm und 20 mm bis 50 mm optische Schichtdicke.

7.8 Spektralphotometer, eingestellt auf eine Wellenlänge von 410 nm mit einer Küvette mit einer optischen Schichtdicke von 10 mm.

Wenn ein niedriger Borgehalt bestimmt werden soll, darf eine Küvette mit einer optischen Schichtdicke von 20 mm bis 50 mm und entsprechend angepasster Kalibrierung verwendet werden.

7.9 Glaselektrode.

8 Durchführung

8.1 Allgemeines

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.

8.2 Herstellung von Kalibrierlösungen

Volumina von 0 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml und 5 ml der Bor-Stammlösung (6.4.1) werden in mehrere 100 ml-Messkolben (7.2) pipettiert. 10 ml verdünnte Salpetersäure (6.5.1) werden hinzugefügt, das Volumen wird mit Wasser (6.1) aufgefüllt und gründlich gemischt. Diese Lösungen enthalten 0 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l, 4 mg/l und 5 mg/l Bor.

8.3 Herstellung der Prüflösungen

Ein aliquoter Teil des nach prEN 16962 oder prEN 16964 hergestellten Extrakts wird in einem oder mehreren Schritten so verdünnt, dass eine Endkonzentration des zu bestimmenden Elements erhalten wird, die innerhalb des vorgegebenen Kalibrierbereichs (8.1) liegt. Im letzten Verdünnungsschritt wird ein geeignetes Volumen des Extrakts oder verdünnten Extrakts in einen 100 ml-Messkolben (7.2) gegeben, mit 10 ml verdünnter Salpetersäure (6.5.1) versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und gründlich durchmischt. Die endgültige Stoffmengenkonzentration der Säure in der Lösung beträgt etwa 0,5 mol/l. Königswasser-Extrakte müssen mindestens 5fach mit Wasser verdünnt werden, um diese Säurekonzentration zu erreichen.

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

8.4 Herstellung der Korrekturlösungen

Wenn die Prüflösung (8.3) sichtbar gefärbt ist, wird eine entsprechende Korrekturlösung hergestellt, indem 5 ml der Prüflösung (8.3), 5 ml EDTA-Pufferlösung (6.2) und 5 ml Wasser (6.1) in eine Kunststoffflasche (7.6) gegeben und gründlich gemischt werden.

8.5 Farbentwicklung

5 ml der Kalibrierlösungen (8.2), Prüflösungen und die Blindlösung (8.3) werden in mehrere Kunststoffflaschen (7.6) gefüllt. 5 ml der EDTA-Pufferlösung (6.2) und 5 ml der Azomethin-H-Lösung (6.3) werden hinzugefügt. Die Lösungen werden gründlich gemischt und für 150 min bis 180 min an einem dunklen Ort belassen, damit sich die Farbe entwickeln kann.

ANMERKUNG Das Verfahren ist auch mit niedrigeren pipettierten Volumina bei Verwendung von geeigneten Kunststoffprüfröhrchen möglich.

8.6 Messung

Die Absorption der nach 8.5 erhaltenen Lösungen und gegebenenfalls auch die Absorption der Korrekturlösung (8.4) werden in einer 10 mm-Küvette (7.7) bei einer Wellenlänge von 410 nm mit einem Spektralphotometer (7.8) gemessen. Die Küvette ist vor jeder Messung mit der nachfolgenden Lösung zu spülen.

9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Die Menge der Elemente in der Probe wird unter Bezugnahme auf die Kalibrierkurve und unter Berücksichtigung des Blindwerts berechnet. Wenn eine Korrekturprobe gemessen wurde, wird die korrigierte Absorption für die weitere Berechnung verwendet. Die korrigierte Absorption ist die Differenz zwischen der Absorption der Prüflösung (8.3) und der jeweiligen Korrekturlösung (8.4).

Der Gehalt von Bor im Düngemittel, w_X , wird als Massenanteil in Prozent nach Gleichung (1) berechnet.

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

Dabei ist

V_{extr} das Volumen des Extrakts, der mittels des Extraktionsverfahrens nach prEN 16962 oder prEN 16964 gewonnen wurde, in ml;

X_S die Konzentration von Bor in der Prüflösung entsprechend der aufgezeichneten Kalibrierkurve, in mg/l (korrigiert entsprechend der Absorption der Korrekturprobe, falls zutreffend);

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

D der Verdünnungsfaktor, berechnet nach:

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