

DIN EN 17043



ICS 65.080

Einsprüche bis 2016-10-19

Entwurf**Düngemittel –****Bestimmung von Molybdän in Konzentrationen ≤ 10 % durch Spektrometrie eines Komplexes mit Ammoniumthiocyanat; Deutsche und Englische Fassung prEN 17043:2016****Fertilizers –**

Determination of molybdenum in concentrations ≤ 10 % using spectrometry of a complex with ammonium thiocyanate;
German and English version prEN 17043:2016

Engrais –

Dosage du molybdène dans des concentrations ≤ 10 % par spectrométrie d'un complexe avec le thiocyanate d'ammonium;
Version allemande et anglaise prEN 17043:2016

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 36 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17043:2016) 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 17043 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 Molybdän in Konzentrationen ≤ 10 % durch Spektrometrie eines Komplexes mit Ammoniumthiocyanat

Engrais — Dosage du molybdène dans des concentrations ≤ 10 % par spectrométrie d'un complexe avec le thiocyanate d'ammonium

Fertilizers — Determination of molybdenum in concentrations ≤ 10 % using spectrometry of a complex with ammonium thiocyanate

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 Herstellung der Kalibrierlösungen	7
8.2 Herstellung der Prüflösungen	7
8.3 Entwicklung und Trennung des Komplexes	8
8.4 Messung	8
9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	8
10 Untersuchungsbericht	9
Anhang A (informativ) Daten der durchgeführten Verifikation — Bestimmung von Molybdän in Konzentrationen ≤ 10 % — Vergleich ICP-AES-Verfahren und spektralphotometrisches Verfahren mit Ammoniumthiocyanat	10
A.1 Einleitung	10
A.2 Validierung basierend auf Wasserextraktion	10
A.2.1 In dieser Validierungsstudie verwendete Prüfmateriellen	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 Prüfmateriellen	12
A.3.2 Vergleich von ICP-AES und Spektralphotometrie	14
A.3.3 Vergleich von HCl- und Königswasser-Extraktion	15
A.3.4 Schlussfolgerungen	17
Literaturhinweise	18

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17043:2016) 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 ein Prüfverfahren einen bestimmten Schritt bei der Bestimmung einer Eigenschaft und nicht die gesamte Messkette behandelt.

Die Bestimmung von Molybdän in Düngemitteln kann mittels ICP-AES nach prEN 16963 durchgeführt werden. Die spektralphotometrische Bestimmung des Komplexes mit Ammoniumthiocyanat ist arbeitsintensiver und anspruchsvoller, stellt aber eine Option dar, falls ICP-AES nicht verfügbar ist. Der Beseitigung organischer Verbindungen und den durch die Farbe des Extrakts verursachten Interferenzen ist mehr Aufmerksamkeit zu schenken. Das Verfahren zur Beseitigung organischer Verbindungen aus den Extrakten wird in prEN 16962 beschrieben, die auch die Modifikation des Extraktionsverfahrens durch Verwendung von Salzsäure anstelle von Salpetersäure zur Ansäuerung beschreibt.

Diese Europäische Norm kann für die Bestimmung von Molybdän in nach prEN 16962 und prEN 16964 hergestellten Extrakten angewendet werden. Das Verfahren kann auf mineralische Düngemittel mit Molybdängehalten ≤ 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 Europäischen Norm durchgeführte Prüfungen von angemessen ausgebildetem Personal vorgenommen werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von Gesamtmolybdän und von wasserextrahierbarem Molybdän in mineralischen Düngemitteln, die weniger als oder gleich 10 % Molybdän enthalten, fest.

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

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 Düngemittlextrakten*

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

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

Molybdän Mo(V) bildet in einem sauren Medium einen Komplex $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ mit SCN^- -Ionen. Der Komplex wird in *n*-Butylacetat extrahiert. Störionen wie Eisen verbleiben in der wässrigen Phase. Der gelb-orangefarbene Komplex wird spektrophotometrisch bei 470 nm bestimmt.

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 Molybdän im Vergleich zur niedrigsten Konzentration dieses Elements in der Probenlösung aufweisen.

6.1 Wasser, Qualität 2 nach EN ISO 3696.

6.2 Salzsäure, HCl 37 %, $\rho = 1,18$ g/ml.

6.2.1 Verdünnte Salzsäurelösung, etwa 6 mol/l.

Ein Volumenteil Salzsäure (6.2) wird mit einem Volumenteil Wasser (6.1) gemischt.

6.2.2 Verdünnte Salzsäurelösung, etwa 0,5 mol/l.

42 ml Salzsäure (6.2) werden zu etwa 600 ml Wasser (6.1) in einen 1 000-ml-Messkolben (7.4) gegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser (6.1) bis zur Marke aufgefüllt.

6.3 Kupferlösung, $\rho = 70$ mg/l in 1,5 mol/l Salzsäure.

275 mg Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) werden auf 0,1 mg gewogen und in einem 1 000-ml-Messkolben (7.4) mit 250 ml 6 mol/l-Salzsäurelösung (6.2.1) gelöst. Das Volumen wird mit Wasser (6.1) aufgefüllt und es wird kräftig gemischt.

6.4 Ascorbinsäurelösung, $\rho = 50$ g/l.

50 g Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) werden in einen 1 000-ml-Messkolben (7.4) gegeben und in Wasser (6.1) gelöst. Das Volumen wird mit Wasser (6.1) aufgefüllt, gründlich gemischt und im Kühlschrank gelagert.

6.5 *n*-Butylacetat.

6.6 Ammoniumthiocyanatlösung, 0,2 mol/l.

15,224 g NH_4SCN werden in einen 1 000-ml-Messkolben (7.4) gegeben und in Wasser (6.1) gelöst. Das Volumen wird mit Wasser (6.1) aufgefüllt, gründlich gemischt und in einer dunklen Flasche gelagert.

6.7 Zinnchloridlösung, $\rho = 50$ g/l in 2 mol/l Salzsäure.

Diese Lösung muss vollkommen klar sein und unmittelbar vor der Verwendung hergestellt werden. Es muss sehr reines Zinnchlorid verwendet werden, andernfalls wird keine klare Lösung erhalten.

Zur Herstellung von 100 ml Lösung werden 5 g ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 35 ml HCl-Lösung mit einer Konzentration von 6 mol/l (6.2.1) gelöst. 10 ml Kupferlösung (6.3) werden hinzugefügt. Das Volumen wird mit Wasser (6.1) aufgefüllt und kräftig gemischt.

6.7.1 Molybdän-Stammlösung, $\rho = 1\,000$ mg/l.

1,840 g Ammoniummolybdat [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] werden auf 0,1 mg in einen 1 000-ml-Messkolben (7.4) mit 0,5 mol/l-Salzsäurelösung (6.2.2) gelöst. Das Volumen wird mit dieser Lösung aufgefüllt und kräftig gemischt.

Im Handel erhältliche Stammlösungen mit ausreichender Spezifikation dürfen ebenfalls 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.

6.7.2 Molybdän-Zwischenlösung, $\rho = 100 \text{ mg/l}$.

10 ml der Stammlösung (6.7.1) werden in einen 100-ml-Messkolben (7.3) gegeben. Das Volumen wird mit Salzsäure mit einer Konzentration von 0,5 mol/l (6.2.2) aufgefüllt und kräftig gemischt.

6.7.3 Molybdän-Arbeitslösung, $\rho = 10 \text{ mg/l}$.

10 ml der Zwischenlösung (6.7.2) werden in einen 100-ml-Messkolben (7.3) gegeben. Das Volumen wird mit Salzsäure mit einer Konzentration von 0,5 mol/l (6.2.2) aufgefüllt und kräftig gemischt.

7 Geräte

7.1 Spektralphotometer, eingestellt auf eine Wellenlänge von 470 nm mit einer Küvette mit einer optischen Schichtdicke von 10 mm.

7.2 Scheidetrichter, Nennvolumen 200 ml oder 250 ml.

7.3 Messkolben, Nennvolumen 100 ml.

7.4 Messkolben, Nennvolumen 1 000 ml.

7.5 Präzisionspipette.

7.6 Prüfröhrchen.

8 Durchführung

8.1 Herstellung der Kalibrierlösungen

Es wird eine Serie von mindestens sechs Kalibrierlösungen mit ansteigender Konzentration, entsprechend dem optimalen Ansprechbereich des Spektrometers, hergestellt.

Volumina von 0 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml und 5 ml Arbeitslösung (6.7.3) werden in 100-ml-Messkolben (7.3) pipettiert, diese werden bis zur Marke mit verdünnter Salzsäure (6.2.2) aufgefüllt und kräftig gemischt. Die Kalibrierlösungen enthalten Massenkonzentrationen von jeweils $\text{Mo} = 0,1 \text{ mg/l}$; $\text{Mo} = 0,2 \text{ mg/l}$; $\text{Mo} = 0,3 \text{ mg/l}$; $\text{Mo} = 0,4 \text{ mg/l}$ und $\text{Mo} = 0,5 \text{ mg/l}$.

25 ml der Kalibrierlösungen werden in die Scheidetrichter (7.2) pipettiert und es werden 25 ml Salzsäure mit einer Konzentration von 6 mol/l (6.2.1) hinzugefügt.

8.2 Herstellung der Prüflösungen

Eine aliquote Menge der nach prEN 16964 hergestellten Königswasser-Extrakte wird fünffach mit Wasser (6.1) verdünnt, um eine Endkonzentration an Säure von etwa 0,5 mol/l zu erhalten. Die Endkonzentration der Extrakte von Salzsäure in Wasser, hergestellt nach prEN 16962 beträgt 0,5 mol/l. Diese Lösungen werden, falls erforderlich, mit Salzsäure mit einer Konzentration von 0,5 mol/l (6.2.2) verdünnt, um eine Molybdän-Konzentration in dem in (8.1) angegebenen Bereich zu erhalten. 25 ml der Prüflösungen werden in die Scheidetrichter (7.2) pipettiert und es werden 25 ml Salzsäure mit einer Konzentration von 6 mol/l (6.2.1) hinzugefügt.

Es wird eine Blindlösung nach dem gleichen Verfahren hergestellt, wobei lediglich die Untersuchungsprobe des Düngemittels weggelassen wird.

8.3 Entwicklung und Trennung des Komplexes

Zu den Scheidetrichtern, in denen sich die Kalibrierlösungen (8.1), Prüflösungen und die Blindlösung (8.2) befinden, wird in folgender Reihenfolge hinzugefügt:

10 ml Kupfer-Lösung (6.3); 20 ml Ascorbinsäurelösung (6.4); es wird kräftig gemischt und 2 min bis 3 min gewartet.

Dann werden 10 ml *n*-Butylacetat (6.5) mit einer Präzisionspipette (7.5) hinzugefügt; 20 ml der Thiocyanatlösung (6.6). Es wird für 1 min geschüttelt, um den Komplex in der organischen Phase zu extrahieren; das Absetzen wird abgewartet; nach der Trennung der beiden Phasen wird die gesamte wässrige Phase abgelassen und verworfen.

Danach wird die organische Phase mit 10 ml der Zinnchloridlösung (6.7) gewaschen. Es wird für 1 min geschüttelt, es wird absetzen gelassen und anschließend wird die gesamte wässrige Phase abgelassen. Die organische Phase wird in einem Prüfröhrchen (7.6) gesammelt; damit ist es möglich, die in der Suspension enthaltenen Wassertropfen zu sammeln.

8.4 Messung

Die Absorption jeder der in (8.3) erhaltenen Lösungen wird mit einem Spektralphotometer (7.1) bei einer Wellenlänge von 470 nm in einer 10-mm-Küvette gegen 0 mg/l Molybdän-Kalibrierlösung (8.1) als Referenz gemessen. Vor jeder Ablesung wird die Küvette mit der darauffolgenden Lösung gespült.

Die Kalibrierlösungen entsprechen Massenkonzentrationen von Mo = 0 mg/l; Mo = 0,25 mg/l; Mo = 0,5 mg/l; Mo = 0,75 mg/l; Mo = 1 mg/l und Mo = 1,25 mg/l. Diese Konzentrationen werden für die Berechnung einer Kalibrierkurve (in der Regel durch die Software des Spektralphotometers) verwendet. Die Molybdän-Konzentration der Prüflösungen wird in mg/l gemessen.

Wenn ein niedriger Molybdängehalt bestimmt werden soll, wird eine Küvette mit einer optischen Schichtdicke von 20 mm oder 50 mm und entsprechend angepasstem Kalibrierbereich empfohlen.

9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Die in der Probe enthaltene Menge an Molybdän wird durch Bezug auf die Kalibrierkurve und unter Berücksichtigung des Blindwerts berechnet.

Der Gehalt an Molybdän im Düngemittel, w_X , angegeben als Massenanteil in Prozent wird nach Gleichung (1) berechnet.

$$w_X = \frac{V_{\text{extr}} \times (X_S - X_b) \times D}{1\,0000 \times M} \quad (1)$$

Dabei ist

V_{extr} das Volumen des durch das Extraktionsverfahren erhaltenen Extrakts, in ml;

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

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

D der Verdünnungsfaktor, berechnet nach:

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

Dabei ist

$V_{1,2,\dots,n}$ die Volumina der Messkolben und $V_{p1,2,\dots,n}$ die Volumina der pipettierten Extraktionslösungen, die für jeden einzelnen Verdünnungsschritt verwendet wurden;

M die Masse der Untersuchungsprobe, in g.

10 Untersuchungsbericht

Der Untersuchungsbericht muss mindestens folgende Angaben enthalten:

- a) alle Angaben, die für die vollständige Identifizierung der Probe erforderlich sind;
- b) das angewendete Prüfverfahren mit Verweisung auf dieses Dokument;
- c) das Verfahren zur Herstellung der Extraktionslösung;
- d) die erhaltenen Prüfergebnisse;
- e) Datum der Probenahme und Probenahmeverfahren (sofern bekannt);
- f) Datum des Abschlusses der Analyse;
- g) Angabe, ob die Anforderung an die Wiederholgrenze erfüllt wurde;
- h) Einzelheiten aller Arbeitsgänge, die nicht in diesem Dokument festgelegt sind oder als wahlweise erachtet wurden sowie Einzelheiten aller bei der Durchführung des Verfahrens eingetretenen Ereignisse, die das (die) Untersuchungsergebnis(se) beeinflusst haben könnten.