

DIN EN 17701-2



ICS 65.080

Entwurf

Einsprüche bis 2023-05-24
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN/TS 17701-2:2022-06

**Pflanzen-Biostimulanzien –
Bestimmung spezifischer Elemente –
Teil 2: Bestimmung des Gesamtgehaltes an Cd, Pb, Ni, As, Cr, Cu und
Zn;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17701-2:2023**

Plant biostimulants –
Determination of specific elements –
Part 2: Determination of total content of Cd, Pb, Ni, As, Cr, Cu and Zn;
German and English version prEN 17701-2:2023

Biostimulants des végétaux –
Détermination des éléments spécifiques –
Partie 2: Détermination du contenu total en Cd, Pb, Ni, As, Cr, Cu et Zn;
Version allemande et anglaise prEN 17701-2:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-03-24 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 Am DIN-Platz, 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 50 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17701-2:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 455 „Pflanzen-Biostimulanzien“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-03-06 AA „Pflanzen-Biostimulanzien“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

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 22036 siehe DIN ISO 22036

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 CEN/TS 17701-2:2022-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Ergänzung des informativen Anhangs A mit Ringversuchsdaten;
- b) Ergänzung des informativen Anhangs ZA zum Zusammenhang mit der Verordnung für EU-Düngeprodukte.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 22036, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von Spurenelementen in Bodenextrakten mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) (ISO 22036:2008)*

– *Entwurf* –

E DIN EN 17701-2:2023-04

– Leerseite –

Pflanzen-Biostimulanzien – Bestimmung spezifischer Elemente – Teil 2: Bestimmung des Gesamtgehaltes an Cd, Pb, Ni, As, Cr, Cu und Zn

Plant biostimulants – Determination of specific elements – Part 2: Determination of total content of Cd, Pb, Ni, As, Cr, Cu and Zn

Biostimulants des végétaux – Détermination des éléments spécifiques – Partie 2: Détermination du contenu total en Cd, Pb, Ni, As, Cr, Cu et Zn

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Störungen	7
5.1 Allgemeines	7
5.2 Spektrale Störungen	7
5.3 Transportstörungen	7
5.4 Anregungsstörungen	8
5.5 Chemische Störungen	8
5.6 Störungen durch den Memory-Effekt	8
6 Reagenzien	8
7 Geräte	9
8 Durchführung	9
8.1 Herstellung der Untersuchungsprobenlösung und Blindwert-Untersuchungslösung	9
8.2 Herstellung der Kalibrierlösungen	10
8.3 Messung	10
8.3.1 Gerätebedingungen	10
8.3.2 Optimierung der Gerätebedingungen	10
8.3.3 Störungen	10
8.3.4 Messung	11
8.3.5 Matrixeffekte	11
8.3.6 Aufstocken	11
9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	12
10 Untersuchungsbericht	13
Anhang A (informativ) Ergebnisse des Ringversuchs	14
A.1 Ringversuch	14
A.2 Statistische Ergebnisse der Bestimmung der Elemente	14
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen der abzudeckenden Verordnung (EU) 2019/1009 zur Bereitstellung von EU-Düngeprodukten auf dem Markt	22
Literaturhinweise	23

Tabellen

Tabelle 1 — Beispiel für Geräteparameter	12
Tabelle 2 — Beispiel für die empfohlenen Wellenlängen (andere Wellenlängen dürfen je nach Gerät und entsprechend den Empfehlungen des Herstellers verwendet werden)	12
Tabelle A.1 — Für den Ringversuch ausgewählte Proben	14
Tabelle A.2 — Bestimmung von Arsen	15
Tabelle A.3 — Bestimmung von Cadmium	16
Tabelle A.4 — Bestimmung von Chrom	17
Tabelle A.5 — Bestimmung von Kupfer	18
Tabelle A.6 — Bestimmung von Nickel	19
Tabelle A.7 — Bestimmung von Blei	20
Tabelle A.8 — Bestimmung von Zink	21

Tabelle ZA.1 — Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und der Verordnung (EU) 2019/1009	22
--	-----------

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17701-2:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 455 „Pflanzen-Biostimulanzien“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird CEN/TS 17701-2:2022 ersetzen.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinie(n)/Verordnung(en).

Zum Zusammenhang mit EU-Richtlinie(n)/Verordnung(en) siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokuments ist.

Die Normenreihe EN 17701, *Pflanzen-Biostimulanzien — Bestimmung spezifischer Elemente*, besteht aus den folgenden Teilen:

- Teil 1: *Aufschluss durch Königswasser zur anschließenden Bestimmung der Elemente;*
- Teil 2: *Bestimmung des Gesamtgehaltes an Cd, Pb, Ni, As, Cr, Cu und Zn;*
- Teil 3: *Bestimmung von Quecksilber.*

Einleitung

Dieses Dokument wurde von den Experten des CEN/TC 455 „Pflanzen-Biostimulanzien“ erarbeitet. Das Europäische Komitee für Normung (CEN) wurde von der Europäischen Kommission (EC) beauftragt, Europäische Normen bzw. europäische Normungsergebnisse zu verfassen, die der Umsetzung der Verordnung (EU) 2019/1009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 mit Vorschriften für die Bereitstellung von EU-Düngeprodukten auf dem Markt („Düngeprodukteverordnung“) dienen sollen.

Dieser Normungsauftrag, vorgestellt als M/564 und M/564/Amd1, ist auch ein Beitrag zur Strategie „Innovating for Sustainable Growth: A Bio economy for Europe“. Im Rahmen dieses Normungsauftrags wurde die Arbeitsgruppe 4 „Weitere Sicherheitsparameter“ gebildet, um ein Arbeitsprogramm zu entwickeln. Das Technische Komitee CEN/TC 455 „Pflanzen-Biostimulanzien“ wurde eingerichtet, um dieses Arbeitsprogramm auszuführen, wobei eine Normenreihe erarbeitet wird. Das Interesse an Biostimulanzien als wertvolles Hilfsmittel für die Landwirtschaft ist in Europa deutlich gestiegen. Es wurde erkannt, dass der Normung eine wichtige Rolle zukommt, wenn es darum geht, den Einsatz von Pflanzen-Biostimulanzien zu fördern. Die Arbeit des CEN/TC 455 ist darauf ausgerichtet, die Zuverlässigkeit der Lieferkette zu verbessern und so das Vertrauen von Landwirten, Industrie und Verbrauchern in Pflanzen-Biostimulanzien zu stärken, und wird die Kommerzialisierung der europäischen Biostimulanzienindustrie fördern und unterstützen.

Die Erarbeitung dieses Dokuments beruht auf einem Normungsauftrag, der CEN von der Europäischen Kommission und der Europäischen Freihandelsassoziation (Normungsauftrag M/564) bezüglich der Modernisierung der Verfahren zur Analyse von Düngemitteln im Rahmen der Verordnung (EU) 2019/1009 des Europäischen Parlaments und des Rates erteilt wurde.

Dieses Dokument ist Bestandteil 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. Aufschluss durch Königswasser gefolgt von Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Bestimmung vieler Elemente. So wurde beispielsweise eine mehrere Matrices abdeckende Norm für die Extraktion von Böden, Schlämmen und Bioabfall mit Königswasser vom CEN/TC 444 erarbeitet. Eine ähnliche Verfahrensweise wurde für die Bestimmung der mit Königswasser extrahierbaren Gehalte an Arsen, Quecksilber, Cadmium, Chrom, Nickel und Blei in Düngemitteln und Kalkdüngern (vom CEN/TC 260 erarbeitete Norm) angewendet. Die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) ist heutzutage ein weitverbreitetes und in vielen Laboren gängig eingesetztes Verfahren.

Der Ringversuch zeigt die finalen statistischen Kenngrößen des Verfahrens zur Bestimmung spezifischer Elemente in Königswasseraufschlüssen sowohl hinsichtlich des Aufschlusses als auch hinsichtlich der Messschritte.

WARNUNG — Die Anwender dieses Dokuments sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument beansprucht nicht, sämtliche mit seiner Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme, soweit diese gegeben sind, zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, die angemessenen Maßnahmen in Bezug auf den Gesundheits- und Arbeitsschutz einzuleiten und die Einhaltung jeglicher nationaler gesetzlicher Vorschriften sicherzustellen.

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass nach diesem Dokument durchgeführte Untersuchungen von angemessen ausgebildetem Personal vorgenommen werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an Arsen (As), Cadmium (Cd), Kupfer (Cu), Chrom (Cr), Blei (Pb), Nickel (Ni) und Zink (Zn) in Pflanzen-Biostimulanzien mit Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) nach Königswasseraufschluss fest.

Dieses Dokument ist für Düngeproduktmischungen anwendbar, die zur PFC 7 gehören und bei denen das in der Mischung enthaltene EU-Düngeprodukt Pflanzen-Biostimulans den größten Massenanteil in % in der Mischung ausmacht. Im Fall von gleich großen Anteilen kann der Anwender entweder die vorliegende Norm oder die für den/die anderen Bestandteil(e) anwendbare(n) Norm(en) verwenden.

Das Verfahren ist für Königswasseraufschlüsse anwendbar, die nach EN 17701-1:—¹ hergestellt wurden. Das Verfahren kann zur Bestimmung anderer Elemente angewendet werden, vorausgesetzt der Anwender hat die Anwendbarkeit überprüft.

ANMERKUNG Alternativ kann die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) für die Bestimmung der Elemente in den Königswasser-Aufschlüssen genutzt werden, sofern der Anwender nachweist, dass das Verfahren zu den gleichen Ergebnissen führt.

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 17701-1:—¹, *Pflanzen-Biostimulanzien — Bestimmung spezifischer Elemente — Teil 1: Aufschluss durch Königswasser zur anschließenden Bestimmung der Elemente*

EN 17704:—², *Pflanzen-Biostimulanzien — Bestimmung der Trockenmasse*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Analyt

zu bestimmender Parameter

3.2

Blindwert-Kalibrierlösung

Lösung, die auf dieselbe Weise wie die Kalibrierlösung hergestellt wird, jedoch ohne Analyten

3.3

Blindwert-Untersuchungslösung

Lösung, die auf dieselbe Weise wie die zu untersuchende Probenlösung hergestellt wird, jedoch ohne die Prüfmenge

3.4

Kalibrierlösung

zur Kalibrierung des Geräts verwendete Lösung, aus Stammlösungen und durch bedarfsweise Zugabe von Säuren, Puffer, Bezugsэлеment und Salzen hergestellt

1 In Vorbereitung.

2 In Vorbereitung.

3.5

Aufschluss

Lösung, die nach Mineralisierung der organischen Substanz einer Probe und mehr oder weniger vollständiger Auflösung ihres mineralischen Anteils bei Reaktion mit einem Reagenziengemisch erhalten wird

3.6

Stammlösung

Lösung mit genau bekannter/bekannten Analytkonzentration(en), aus Reinsubstanzen (6.5) hergestellt

3.7

zu untersuchende Probenlösung

nach Extraktion oder Aufschluss der Untersuchungsprobe und unter Einhaltung geeigneter Spezifikationen hergestellte Lösung

4 Kurzbeschreibung

Das Verfahren beruht auf der Konzentrationsmessung von Arsen, Cadmium, Kupfer, Chrom, Blei, Nickel und Zink in Königswasseraufschlüssen von Pflanzen-Biostimulanzien mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES). Die Elemente werden, falls erforderlich, nach angemessener Verdünnung des Aufschlusses bestimmt. Die Lösung wird durch einen geeigneten Zerstäuber des ICP-AES-Geräts dispergiert und das resultierende Aerosol wird in die Plasmafackel 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 in einem Spektrometer gestreut und die Intensitäten der Emissionslinien werden mittels photosensitiver Geräte aufgezeichnet. Multielementbestimmungen mit sequentiellen oder simultanen optischen Systemen und axialer, radialer oder dualer Betrachtung des Plasmas dürfen angewendet 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 – siehe 5.2 bis 5.6.

5.2 Spektrale Störungen

Spektrale Störungen beruhen auf der unvollständigen Trennung der vom Analyten emittierten Strahlung von anderen erfassten Strahlungsquellen. Spektrale Störungen werden durch die Hintergrundstrahlung von kontinuierlichen oder auf Rekombination zurückzuführenden Phänomenen, durch Streulicht, welches einen erhöhten Hintergrund oder eine Überlagerung der Spektrallinien von einem anderen Element verursacht, oder durch nicht aufgelöste Überlagerung von Molekülbandenspektren hervorgerufen. Hintergrundstrahlung und Streulicht können üblicherweise durch Subtraktion der neben dem Wellenlängenpeak des Analyten gemessenen Hintergrundstrahlung kompensiert werden. Um eine ansteigende Hintergrundverschiebung zu korrigieren, werden zwei Hintergrundkorrekturpunkte auf jeder Seite des Peaks verwendet. Ein Anstieg des Hintergrunds ist bei Messgeräten mit axialer Betrachtung intensiver. Die Hintergrundkorrektur ist bei einer Linienverbreiterung, bei der die Messung der Hintergrundkorrektur das Analyseergebnis eigentlich vermindern würde, nicht erforderlich. Bei einer Überlagerung der Spektrallinien liegt die Wahl einer alternativen Linie am nächsten. Ist dies nicht möglich, können mathematische Korrekturverfahren (z. B. Verfahren der Interelementkorrektur, Multikomponenten-Spektral-Fitting) zum Kompensieren der Störung angewendet werden. Diese Korrekturverfahren sind üblicherweise Teil der Gerätesoftware.

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 ändern sich die Zufuhr der Lösung zum Zerstäuber, der Wirkungsgrad der Zerstäubung und die Tropfengrößenverteilung des Aerosols, was dann zur Änderung der Empfindlichkeit führt. Auf diesen Stö-

rungen beruhende Fehler können durch Verdünnung der Lösungen, Matrixangleichung, Standardaddition oder internen Standard beseitigt 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-Technik nicht signifikant, können aber im Fall des Auftretens durch sorgfältige Auswahl der Betriebsbedingungen (z. B. Hochfrequenzleistung, Betrachtungsposition, Gas-Durchflussmenge usw.) minimiert werden.

5.6 Störungen durch den Memory-Effekt

Störungen durch den Memory-Effekt entstehen, wenn Analyten aus einer vorangegangenen Probe zu den in einer neuen Probe gemessenen Signalen beitragen. Ursache dieser Art von Störung können Probenablagerungen oder -ansammlungen in den Pumpenschläuchen, im Zerstäuber, in der Zerstäuberkammer oder in der Plasmafackel sein. Die Möglichkeit von Störungen durch Memory-Effekte sollte innerhalb eines analytischen Messlaufs erkannt werden und es sollten entsprechende Spülschritte und Spülzeiten angewendet werden.

6 Reagenzien

Die Konzentration des Analyten oder der interferierenden Substanzen in den Reagenzien und im Wasser sollte im Vergleich zu der niedrigsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar sein.

6.1 Wasser, mit einer spezifischen Leitfähigkeit von höchstens 0,2 mS/m bei 25 °C, frei von den zu bestimmenden Elementen.

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

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.

6.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) \approx 12 \text{ mol/l}$, $\rho \approx 1,18 \text{ g/ml}$.

6.4 Gemischte Säurelösung aus 0,8 mol/l Salpetersäure und 1,8 mol/l Salzsäure.

150 ml Salzsäure (6.3) und 56 ml Salpetersäure (6.4) werden nacheinander zu 600 ml Wasser (6.1) gegeben und es wird mit Wasser (6.1) auf 1 000 ml aufgefüllt.

6.5 Standard-Stammlösungen, Arsen-, Cadmium-, Kupfer-, Chrom-, Blei-, Nickel- 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 festlegt, sind im Handel erhältlich. Mehrelement-Stammlösungen sind üblicherweise mit einer jeweiligen Massenkonzentration von $\rho = 100 \text{ mg/l}$ für jedes Element erhältlich. Diese Lösungen werden für mehr als ein Jahr als stabil erachtet; allerdings sollten hinsichtlich der gewährleisteten 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 wird eine im Handel erhältliche Lösung dieser Konzentration für jedes Element verwendet oder es werden 10 ml der geeigneten Element-Stammlösung (6.5) in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. 10 ml verdünnte Salpetersäure (6.2.1) werden hinzugegeben, und es wird bis zur Marke mit Wasser (6.1) aufgefüllt und gründlich gemischt. Diese Lösung wird zur Herstellung von aufgestockten Untersuchungs- und Kalibrierlösungen verwendet.

6.5.2 Standardlösung, $\rho = 10 \text{ mg/l}$ an Cadmium.

10 ml der Cadmium-Standardlösung (6.5.1) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. 10 ml verdünnte Salpetersäure (6.2.1) werden hinzugegeben, und es wird bis zur Marke mit Wasser (6.1) aufgefüllt und gründlich gemischt. Diese Lösung wird zur Herstellung von Kalibrierlösungen für Cadmium verwendet.

6.6 Argon, Reinheit mindestens 99,995 %.

7 Geräte

7.1 Übliche Laborglasgeräte.

7.2 Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma.

WARNUNG — Es ist unerlässlich, dass bei der Verwendung dieser Geräte die Sicherheitsanweisungen des Herstellers strengstens eingehalten werden.

Das Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma besteht aus einem Probeninjektionssystem, dem Plasma als Anregungsquelle, einem optischen System, einem Detektor sowie einem Computer mit geeigneter Software. Die Probe wird vom Injektionssystem (Rotationsschlauchpumpe, Zerstäuber und Zerstäuberchamber) zur Plasmafackel transportiert. Um die Fackel ist eine wassergekühlte Hochfrequenzspule (HF-Spule) angebracht. Üblicherweise wird eine Frequenz von 27 MHz bis 56 MHz mit einer Leistung von 600 W bis 2 000 W angewendet. Die vom Plasma ausgehende Emission kann entweder von der Seite (radial) oder von der zentralen Symmetrieachse der Fackel (axial) betrachtet werden. Die axiale Betrachtung ergibt aufgrund der erhöhten Betrachtungsweglänge der normalen analytischen Zone des Plasmas eine höhere Signalintensität, jedoch wird häufig auch ein Anstieg von Störungen beobachtet. Die Spektrallinien werden entweder in sequentieller oder simultaner Weise gemessen und aufgezeichnet.

8 Durchführung

8.1 Herstellung der Untersuchungsprobenlösung und Blindwert-Untersuchungslösung

Die Messung von Königswasseraufschlüssen nach EN 17701-1:—¹ durch ICP-AES erfolgt üblicherweise direkt zusammen mit den Kalibrierlösungen derselben Endkonzentration an Königswasser. Die Königswasseraufschlüsse dürfen auch für die Bestimmung anderer Elemente verwendet werden.

Nach der gleichen Verfahrensweise wie für die Untersuchungsprobenlösungen wird eine Blindwert-Untersuchungslösung hergestellt.

Falls eine Verdünnung notwendig ist, wird ein aliquoter Anteil der Untersuchungsprobenlösung in einem oder mehreren Schritt(en) so verdünnt, dass die Endkonzentration des zu bestimmenden Elements etwa in der Mitte des gegebenen Kalibrierbereichs (8.2) ist. Beim letzten Verdünnungsschritt wird bis zur Marke mit der gemischten Säurelösung (6.4) aufgefüllt und gründlich gemischt. Es wird eine verdünnte Blindwert-Untersuchungslösung hergestellt, indem eine Blindwert-Untersuchungslösung pipettiert und auf dieselbe Weise wie die Untersuchungsprobenlösung verdünnt wird.

8.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

Es dürfen entweder Serien einzelner Kalibrierlösungen für jedes Element oder gemischte Serien derselben verwendet werden. Für Cadmium-Kalibrierstandards werden jeweils Volumina von 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml und 5 ml der Standardlösung (6.5.2) in fünf 100-ml-Messkolben pipettiert. Für Arsen-, Kupfer-, Chrom-, Blei-, Nickel- und Zink-Kalibrierstandards werden jeweils Volumina von 0 ml, 1 ml, 2 ml, 5 ml und 10 ml der Standardlösung (6.5.1) in die gleichen fünf 100-ml-Messkolben pipettiert.

Die Messkolben werden bis zur Marke mit der gemischten Säurelösung (6.4) aufgefüllt.

Die Massenkonzentrationen an Cadmium in den Kalibrierlösungen sind: 0 mg/l, 0,05 mg/l, 0,1 mg/l, 0,2 mg/l und 0,5 mg/l. Die Massenkonzentrationen an Arsen, Kupfer, Chrom, Blei, Nickel und Zink in den Kalibrierlösungen sind jeweils: 0 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l, 5 mg/l und 10 mg/l.

Für jedes Element dürfen einzelne Reihen der Kalibrierlösungen anstelle der gemischten Kalibrierlösungen für alle Elemente verwendet werden. Falls erforderlich, dürfen auf dieselbe Weise Kalibrierlösungen mit höheren oder niedrigeren Konzentrationen hergestellt werden.

Geringe Unterschiede in der Säurekonzentration zwischen den Probenaufschlüssen und den Kalibrierlösungen beeinträchtigen die Messung nicht.

Es ist möglich, das Gerät auf höhere Konzentrationen der Elemente zu kalibrieren, falls die Kalibrierkurve einen linearen Verlauf hat.

8.3 Messung

8.3.1 Gerätebedingungen

Aufgrund der Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten von Messgeräten können keine genauen Anweisungen für den Betrieb eines bestimmten Messgerätes gegeben werden. Die vom Hersteller bereitgestellten Anweisungen bezüglich Wartezeit, Gerätestabilität, Gas-Durchflussmengen, Plasmabedingungen, Zerstäuberbedingungen, Probenzufuhr rate usw. sollten eingehalten werden.

Beispielhafte Bedingungen für zwei Gerätetypen sind in Tabelle 1 angegeben. Empfohlene Wellenlängen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Konzentrationen der Elemente in den einzelnen Untersuchungslösungen werden mithilfe der Geräte- software berechnet. Alle Untersuchungs-, Blindwert- und Kalibrierlösungen werden unter Anwendung derselben optimierten Bedingungen durch Anwendung einer Hintergrundkorrektur und weiterer geeigneter Schritte zur Störungsbeseitigung oder -minimierung gemessen.

8.3.2 Optimierung der Gerätebedingungen

Das Ziel besteht darin, die beste Empfindlichkeit und Präzision zu finden, und für den jeweils zu verwendenden Satz an Linien die Störungen auf ein Minimum zu begrenzen. Die Emissionseffizienz wird dabei, neben anderen Parametern, auf die Plasmatemperatur bezogen, die eine Funktion der Leistung des HF-Generators, der Argon-Gasströme und der Betrachtungshöhe (bei radial betrachteten Plasmen) ist. Auch die Art des Zerstäubers und die Probenzufuhr rate werden einen Einfluss auf das Signal und den Hintergrund haben.

8.3.3 Störungen

Der Hintergrund muss während der Analyse neben den Analytlinien der Probe gemessen werden. Die für die Messung der Hintergrundintensität gewählte Position auf einer oder beiden Seite(n) der analytischen Linie wird anhand der Komplexität des Spektrums neben der analytischen Linie ermittelt. Bei Untersuchungen mit einer unbekannten Matrix ist es notwendig, das Signal jedes zu messenden Elements auf mögliche Störungen zu kontrollieren, indem der Bereich um die Linie untersucht wird. Falls spektrale Störungen (partielle Linien- überlappung, Liniendeckung) auftreten, muss die Messung bei einer anderen Wellenlänge durchgeführt werden. Falls dies nicht möglich ist, muss eine Korrektur der Störung durch mathematische Korrekturverfahren

vorgenommen werden. Durch eine hohe Plasmaleistung kann der Matrixeinfluss auf ein Minimum begrenzt werden. Beispiele für geeignete Gerätebedingungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Es müssen Spektrallinien, die nicht von anderen Elementen gestört werden, ausgewählt werden. Empfohlene Wellenlängen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Da die spektralen Störungen vom Auflösungsvermögen des Geräts abhängen, müssen sie für jeden Gerätetyp durch praktische Versuche mit Gemischen von Standardlösungen, die Elemente enthalten, die gewöhnlich in Proben von Pflanzen-Biostimulanzien in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten sind, ermittelt werden.

8.3.4 Messung

Die Kalibrier-Blindwert- und Kalibrierlösungen, Kalibrier-Kontrolllösung (eine der Kalibrier-Standardlösungen, die zur Kontrolle der Stabilität der Kalibrierung während der Messung verwendet wird), Blindwert-Untersuchungslösung, Untersuchungsprobenlösungen und Qualitätskontrolllösungen werden nach der Stabilisierung des Geräts und der Verifizierung stabiler Bedingungen gemessen. Die Emissionsintensität der Lösung wird mindestens zweimal abgelesen und der Durchschnitt aus den Werten ermittelt. Nach jeweils 20 Proben oder weniger und am Ende der Bestimmung wird eine Messung einer Kalibrier-Blindlösung und einer Kalibrier-Kontrolllösung durchgeführt.

8.3.5 Matrixeffekte

Wenn eine unbekannte Matrix vorliegt, wird jeweils eine Prüfung auf Folgendes durchgeführt:

- Matrixeffekte durch Messen der aufgestockten Untersuchungsprobenlösung;
- Matrixeffekte durch Messen einer fünffach verdünnten Untersuchungsprobenlösung;
- Matrixeffekte durch Analyse einer anderen Wellenlänge.

Die Wiederfindung der Aufstockung muss zwischen 90 % und 110 % betragen. Die Differenz zwischen dem Ergebnis für die ursprüngliche Untersuchungsprobenlösung und dem Ergebnis für die fünffach verdünnte Untersuchungsprobenlösung muss kleiner als 10 % sein. Falls die Wiederfindungsrate der Aufstockung oder die Differenz bei der verdünnten Untersuchungsprobenlösung die festgelegte Grenze überschreitet, muss das Standard-Additionsverfahren angewendet werden.

8.3.6 Aufstocken

Zu zwei getrennten, aber gleichen Anteilen der Untersuchungsprobenlösung (oder ihrer Verdünnung) werden eine bekannte Menge einer Standardlösung des Analyten und eine gleiche Menge einer Blindwert-Untersuchungslösung hinzugefügt. Die Aufstockung muss zwischen dem 0,4-Fachen und dem 2-Fachen der erwarteten Massenkonzentration der Probe sein. Beide Lösungen werden als Untersuchungsprobenlösungen gemessen. Die „gemessene Aufstockkonzentration“ wird als die Differenz in der Massenkonzentration zwischen den beiden aufgestockten Untersuchungsprobenanteilen bestimmt.

BEISPIEL Verfahrensweise zur Aufstockung: 10 ml einer Untersuchungsprobenlösung bzw. des verdünnten Aufschlusses werden in zwei Untersuchungsröhrchen pipettiert und 0,1 ml einer Standardlösung (6.5.1) in das erste Untersuchungsröhrchen und 0,1 ml Blindwert-Untersuchungslösung in das zweite Untersuchungsröhrchen gegeben. Anschließend wird gründlich gemischt und gemessen. Um durch Aufstockung eine höhere Konzentration eines Elements zu erreichen, dürfen Stammlösungen von höherer Konzentration verwendet werden.

Falls die Untersuchungsergebnisse nach dem Standard-Additionsverfahren und nach dem Standard-Kalibrierverfahren gleich sind, darf das Verfahren der Kalibrierkurven angewendet werden.

Das Standard-Additionsverfahren, die Wiederfindung der Aufstockung und Verdünnung werden empfohlen, um die Wirksamkeit der Interferenzreduktion zu kontrollieren, insbesondere im Fall von komplexen Matrices und bei unbekannten Proben.