TECHNISCHE SPEZIFIKATION

TECHNICAL SPECIFICATION

SPÉCIFICATION TECHNIQUE

# CEN/TS 17706

März 2022

ICS 07.080

Deutsche Fassung

# Pflanzen-Biostimulanzien - Bestimmung von anorganischem Arsen

Plant biostimulants - Determination of inorganic arsenic

Biostimulants des végétaux - Dosage de l'arsenic inorganique

Diese Technische Spezifikation (CEN/TS) wurde vom CEN am 3. Januar 2022 als eine künftige Norm zur vorläufigen Anwendung angenommen.

Die Gültigkeitsdauer dieser CEN/TS ist zunächst auf drei Jahre begrenzt. Nach zwei Jahren werden die Mitglieder des CEN gebeten, ihre Stellungnahmen abzugeben, insbesondere über die Frage, ob die CEN/TS in eine Europäische Norm umgewandelt werden kann.

Die CEN Mitglieder sind verpflichtet, das Vorhandensein dieser CEN/TS in der gleichen Weise wie bei einer EN anzukündigen und die CEN/TS verfügbar zu machen. Es ist zulässig, entgegenstehende nationale Normen bis zur Entscheidung über eine mögliche Umwandlung der CEN/TS in eine EN (parallel zur CEN/TS) beizubehalten.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.

CEN/TS 17706:2022 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

**CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel**

© 2022 CEN Alle Rechte der Verwertung, gleich in welcher Form und in welchem Verfahren, sind weltweit den nationalen Mitgliedern von CEN vorbehalten.

Ref. Nr. CEN/TS 17706:2022 D

# Inhalt

Seite

Europäisches Vorwort ... 3
Einleitung ... 4
1 Anwendungsbereich ... 5
2 Normative Verweisungen ... 5
3 Begriffe ... 5
4 Kurzbeschreibung ... 5
5 Reagenzien ... 6
6 Geräte ... 8
7 Probenahme ... 8
8 Durchführung ... 8
8.1 Probenvorbereitung ... 8
8.2 Wasserbadextraktion ... 9
8.3 Herstellung der Kalibrierlösungen ... 9
8.4 Messung ... 9
8.4.1 Allgemeine Gerätebedingungen ... 9
8.4.2 Messung des anorganischen Arsens mit HPLC-ICP/MS ... 10
9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse ... 11
9.1 Integration der Peaks ... 11
9.2 Berechnung des anorganischen Arsens in den Proben ... 11
10 Prüfbericht ... 12
Anhang A (informativ) Beispiele für typische chromatographische Trennungen ... 13
Literaturhinweise ... 16

CEN/TS 17706:2022 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

## Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (CEN/TS 17706:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 455 „Pflanzen-Biostimulanzien“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, der die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Entsprechend der CEN CENELEC Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Technische Spezifikation zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

CEN/TS 17706:2022 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

# 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, en: European Commission) beauftragt, europäische Normen bzw. europäische Normungsergebnisse zu verfassen, die der Umsetzung der Verordnung (EU) 2019/1009 vom 5. Juni 2019 mit Vorschriften für die Bereitstellung von EU-Düngeprodukten auf dem Markt („FPR“, en: Fertilising Products Regulation oder „Düngeprodukteverordnung“) dienen sollen.

Dieser Normungsauftrag, vorgestellt als M/564, ist ein Beitrag zur Strategie „Innovating for Sustainable Growth: A Bio economy for Europe“. Im Rahmen dieses Auftrags wurde die Arbeitsgruppe 4 „Weitere Sicherheitsparameter“ (en: Other safety parameters) gebildet, um ein Arbeitsprogramm zu entwickeln. Das Technische Komitee CEN/TC 455 „Pflanzen-Biostimulanzien“ wurde eingerichtet, um dieses Arbeitsprogramm zur Erarbeitung einer Normenreihe auszuführen. 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 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 im Bereich Biostimulanzien zu stärken, und soll 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 Freihandelszone (Normungsauftrag M/564) bezüglich der Modernisierung der Verfahren zur Analyse von Düngemitteln im Rahmen der Verordnung (EU) Nr. 2019/1009 des Europäischen Parlaments und des Rates erteilt wurde.

Dieses Dokument beschreibt ein Extraktionsverfahren und eine Messung zur Bestimmung von anorganischem Arsen in Planzen-Biostimulanzien. Das Dokument beruht auf einer leicht sauren oxidativen Extraktion der Arsenspezies, an die sich eine Flüssigchromatographie (HPLC oder IC), gekoppelt mit einer ICP-MS mit elementspezifischem Detektor, zur Bestimmung des Massenanteils des anorganischen Arsens (iAs) anschließt.

**WARNUNG — Die Anwender dieses Dokuments sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument beansprucht nicht, sämtliche mit dessen 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 Prüfungen von angemessen ausgebildetem Personal vorgenommen werden.**

CEN/TS 17706:2022 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

# 1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Extraktion, Trennung und Bestimmung von anorganischem Arsen in Planzen-Biostimulanzien mit Anionenaustausch-Hochleistungs-Flüssigchromatograph (HPLC) oder Ionenchromatographie (IC) gekoppelt mit ICP-MS fest.

Dieses Dokument ist auch anzuwenden für die Mischungen von Düngeprodukten, in denen die Planzen-Biostimulanzien der Hauptbestandteil der Mischung sind. Andernfalls ist die Technische Spezifikation für den Hauptbestandteil der Mischung anzuwenden.

# 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).

CEN/TS 17704, *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, jedoch ohne Analyten, hergestellt wird

**3.3**
**Blindwertlösung**
Lösung, die auf dieselbe Weise wie die Lösung der zu untersuchenden Untersuchungsprobe, jedoch ohne die Prüfmenge, hergestellt wird

**3.4**
**Kalibrierlösung**
zur Kalibrierung des Messgeräts verwendete Lösung, aus Stammlösungen und durch bedarfsweise Zugabe von Säuren, Puffer, Bezugselement und Salzen hergestellt

**3.5**
**Stammlösung**
Lösung mit genau bekannter/bekannten Analytkonzentration(en), aus Reinsubstanzen hergestellt

# 4 Kurzbeschreibung

Dieses Dokument beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von anorganischem Arsen in Planzen-Biostimulanzien. Anorganisches Arsen besteht aus Arsenit, As(III), und Arsenat, As(V). Eine repräsentative Prüfmenge wird mit verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffperoxidlösung in einem beheizten Wasserbad behandelt. Dadurch wird die Probe solubilisiert, die Arsenspezies werden in die Lösung extrahiert und As(III) wird zu As(V) oxidiert. Das anorganische Arsen wird zur Bestimmung des Massenanteils selektiv von den anderen Arsenverbindungen mit der Anionenaustausch-HPLC (Hochleistungs-Flüssigchromatographie, en: High Performance Liquid Chromatography) getrennt. Diese ist

CEN/TS 17706:2022 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

online-gekoppelt mit dem elementspezifischen Detektor des ICP-MS (Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, en: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer). Der Gehalt an anorganischem Arsen wird durch externe Kalibrierung mit Lösemittelmatrix angepassten Standards quantifiziert. Alternativ kann die mit ICP-MS gekoppelte IC (Ionenchromatographie) verwendet werden.

Eine vorläufige Bestimmung des Gesamtgehalts an Arsen in Königswasserextrakten mittels ICP-AES (CEN/TS 17701-1 und CEN/TS 17701-2) könnte die Anzahl der Proben reduzieren, bei denen die Bestimmung von anorganischem Arsen notwendig ist. Der Grund dafür ist, dass die Bestimmung von anorganischem Arsen nicht notwendig ist, wenn der Gehalt an dem mit Königwasser extrahierbaren (Gesamt-)Arsen niedriger ist als der gesetzliche Grenzwert für anorganisches Arsen.

## 5 Reagenzien

Bei der Anwendung eines nachweisstarken Verfahrens wie der ICP-MS und HPLC ist eine Kontrolle der Blindwerte, von Wasser, Säuren und anderen Chemikalien von großer Bedeutung. Die Reagenzien müssen von angemessener Reinheit und von anerkannter Analysenreinheit sein. Die Konzentration von Arsenspezies in den verwendeten Reagenzien und dem Wasser muss vernachlässigbar und hinreichend gering sein, um die Ergebnisse der Bestimmung nicht zu beeinflussen. Im Allgemeinen werden hochreines Wasser aus einem Reinigungssystem und mindestens analysenreine Salpetersäure (p. a.-Qualität) empfohlen.

**5.1 Wasser**, mit einer elektrischen Leitfähigkeit von höchstens 0,1 mS/m bei 25 °C und einem spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens 18,2 MΩ·cm.

**5.2 Salpetersäure ($HNO_3$)**, konzentriert, Massenanteil ≥ 65 %, Massenkonzentration etwa $\rho$ ($HNO_3$) 1,4 g/ml.

Zur Vermeidung möglicher Kontaminationen wird nur Salpetersäure mit hoher Reinheit (mindestens p.a.-Qualität) verwendet.

**5.3 Wasserstoffperoxid**, $H_2O_2$, Massenanteil mindestens 30 %.

Zur Vermeidung möglicher Kontaminationen ist die hohe Reinheit wichtig. Handelsübliches Wasserstoffperoxid für die Analyse sollte vor der Verwendung auf Arsenkontaminationen geprüft werden. Es ist notwendig, den Abbau des Peroxids zu verhindern und die Stabilität der Lösung sicherzustellen.

**5.4 Extraktionslösung**, 0,1 mol/l $HNO_3$ in 3 % Volumenanteil $H_2O_2$.

In einen 1 000-ml-Messkolben werden 800 ml Wasser (5.1) vorgelegt; 6,5 ml $HNO_3$ (5.2) und anschließend 100 ml Wasserstoffperoxid (5.3) werden hinzugegeben. Der Kolben wird mit Wasser (5.1) bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird arbeitstäglich frisch hergestellt.

Es wird empfohlen, das für die Analyse erforderliche Gesamtvolumen abzuschätzen und nur diese Menge am Tag der Verwendung herzustellen.

**5.5 Ammoniumcarbonat**, $(NH_4)_2CO_3$, Massenanteil $w \geq 99{,}999$ %, zur Herstellung der mobilen Phase.

**5.6 Ammoniaklösung (wässr.)**, ($NH_3$[wässr].) $w \geq 25$ %, für die Einstellung des pH-Wertes der mobilen Phase.

**5.7 Methanol**, ($CH_3OH$), HPLC-Reinheit, zur Herstellung der mobilen Phase.

CEN/TS 17706:2022 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop