

Deutsche Fassung

Pflanzen-Biostimulanzien - Bestimmung von anorganischem Arsen

Plant biostimulants - Determination of inorganic arsenic

Biostimulants des végétaux - Dosage de l'arsenic inorganique

Dieser Europäische Norm-Entwurf wird den CEN-Mitgliedern zur Umfrage vorgelegt. Er wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 455 erstellt.

Wenn aus diesem Norm-Entwurf eine Europäische Norm wird, sind die CEN-Mitglieder gehalten, die CEN-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Dieser Europäische Norm-Entwurf wurde von CEN in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch) erstellt. Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem CEN-CENELEC-Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

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.

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

Warnvermerk : Dieses Schriftstück hat noch nicht den Status einer Europäischen Norm. Es wird zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt. Es kann sich noch ohne Ankündigung ändern und darf nicht als Europäischen Norm in Bezug genommen werden.



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

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

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	9
8.1 Probenvorbereitung	9
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	12
9.1 Integration der Peaks	12
9.2 Berechnung des anorganischen Arsens in den Proben	12
10 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Beispiele für typische chromatographische Trennungen	14
Anhang B (informativ) Ergebnisse des Ringversuchs	17
B.1 Ringversuch	17
B.2 Statistische Ergebnisse der Bestimmung von anorganischem Arsen	17
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	19
Literaturhinweise	20

Bilder

Bild A.1 — Probe eines originalen (natürlichen) Biostimulans (fest), Konzentration des anorganischen Arsens unter der Bestimmungsgrenze (< 0,1 mg/kg)	14
Bild A.2 — Aufgestockte Probe eines Biostimulans (fest), Konzentration des anorganischen Arsens 9,02 mg/kg	15
Bild A.3 — Probe eines originalen (natürlichen) Biostimulans (flüssig), Konzentration des anorganischen Arsens 0,26 mg/kg	16
Bild A.4 — Aufgestockte Probe eines Biostimulans (flüssig), Konzentration des anorganischen Arsens 17,59 mg/kg	16

Tabellen

Tabelle 1 — Beispiel für mögliche Einstellungen einer HPLC-ICP-MS-Geräteausstattung	11
Tabelle B.1 — Für den Ringversuch ausgewählte Proben	17
Tabelle B.2 — Bestimmung von anorganischem Arsen	18
Tabelle ZA.1 — Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und der Verordnung (EU) 2019/1009	19

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17706:2023) 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 17706:2022 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.

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 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“ (en: Other safety parameters) 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 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 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 beschreibt ein Extraktions- und Messverfahren zur Bestimmung von anorganischem Arsen in Pflanzen-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 unerlässlich, dass nach diesem Dokument durchgeführte Prüfungen von entsprechend geschultem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Extraktion, Trennung und Bestimmung von anorganischem Arsen in Pflanzen-Biostimulanzien mit Anionenaustausch-Hochleistungs-Flüssigchromatograph (HPLC) oder Ionenchromatographie (IC) gekoppelt mit ICP-MS fest. Dieses Dokument ist für Düngemischungen anwendbar, die zur PFC 7 gehören und bei denen das in der Mischung enthaltene EU-Düngemittel 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.

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 17704:—¹, *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/bekanntem Analytkonzentration(en), aus Reinsubstanzen hergestellt

4 Kurzbeschreibung

Dieses Dokument beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von anorganischem Arsen in Pflanzen-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:

1 In Vorbereitung.

High Performance Liquid Chromatography) getrennt. Diese ist 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 an die 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 (EN 17701-1² und EN 17701-2³) 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 Königswasser 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 (HNO₃), konzentriert, Massenanteil ≥ 65 %, Massenkonzentration etwa ρ (HNO₃) 1,4 g/ml.

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

5.3 Wasserstoffperoxid, H₂O₂, 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. Dabei liegt es im Ermessen des Analytikers, nur H₂O₂ von geeigneter Qualität zu verwenden.

5.4 Extraktionslösung, 0,1 mol/l HNO₃ in 3 % Volumenanteil H₂O₂.

In einen 1 000-ml-Messkolben werden 800 ml Wasser (5.1) vorgelegt; 6,5 ml HNO₃ (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, (NH₄)₂CO₃, Massenanteil w ≥ 99,999 %, zur Herstellung der mobilen Phase.

5.6 Ammoniaklösung (wässr.), (NH₃[wässr.]) w ≥ 25 %, für die Einstellung des pH-Wertes der mobilen Phase.

5.7 Methanol, (CH₃OH), HPLC-Reinheit, zur Herstellung der mobilen Phase.

2 In Vorbereitung.

3 In Vorbereitung.