393L0001

7.5.93 *EUROOPAN YHTEISÖJEN VIRALLINEN LEHTI* N:o L 113/17

KOMISSION DIREKTIIVI 93/1/ETY,

annettu 21 päivänä tammikuuta 1993,

lannoitteiden näytteenotto- ja analyysimenetelmiä koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä annetun direktiivin 77/535/ETY muuttamisesta (Hivenaineiden analyysimenetelmät)

EUROOPAN YHTEISÖJEN KOMISSIO, joka

ottaa huomioon Euroopan talousyhteisön perustamissopimuksen,

ottaa huomioon lannoitteita koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä 18 päivänä joulukuuta 1975 annetun neuvoston direktiivin 76/116/ETY(1), sellaisena kuin se on viimeksi muutettuna neuvoston direktiivillä 89/530/ETY(2), ja erityisesti sen 9 artiklan 2 kohdan,

sekä katsoo, että

perustamissopimuksen 8 a artiklassa toteutetaan alue, jolla ei ole sisäisiä rajoja ja jolla tavarat, henkilöt, palvelut ja pääomat voivat liikkua vapaasti,

direktiivillä 89/530/ETY täydennetään ja muutetaan direktiiviä 76/116/ETY lannoitteiden sisältämien hivenravinteiden boorin, koboltin, kuparin, raudan, mangaanin, molybdeenin ja sinkin osalta,

komission direktiivissä 77/535/ETY(3), sellaisena kuin se on viimeksi muutettuna direktiivillä 89/519/ETY(4), säädetään yhteisön lannoitteiden (ETY-lannoitteet) virallisesta tarkastuksesta sen toteamiseksi, että lannoitteet ovat yhteisön antamien lannoitteiden laatua ja koostumusta koskevien säännösten vaatimusten mukaiset; tätä direktiiviä olisi täydennettävä, jotta myös direktiivissä 89/530/ETY tarkoitetuille lannoitteille voitaisiin suorittaa mainitut tarkastukset,

ottaen huomioon suunnitellun toiminnan laajuus ja vaikutukset tässä direktiivissä säädetyt yhteisön toimenpiteet eivät ole ainoastaan tarpeellisia vaan myös välttämättömiä vahvistettujen tavoitteiden toteuttamiselle; jäsenvaltiot eivät voi saavuttaa näitä tavoitteita itsenäisesti; tämän vuoksi direktiivissä 76/116/ETY on jo säädetty niiden toteuttamisesta yhteisön tasolla, ja

tässä direktiivissä säädetyt toimenpiteet ovat lannoitteita koskevien kaupan teknisten esteiden poistamiseksi laadittujen direktiivien mukauttamista tekniikan kehitykseen käsittelevän komitean lausunnon mukaiset,

ON ANTANUT TÄMÄN DIREKTIIVIN:

1 artikla

Lisätään direktiivin 77/535/ETY liitteeseen II tämän direktiivin liite.

Tällä direktiivillä muutetussa mainitussa liitteessä II tarkoitettuja menetelmiä sovelletaan ETY-lannoitteisiin määritettäessä jokaista hivenainetta, jonka ilmoitettu pitoisuus on enintään 10 prosenttia.

2 artikla

1 Jäsenvaltioiden on saatettava tämän direktiivin noudattamisen edellyttämät lait, asetukset ja hallinnolliset määräykset voimaan viimeistään 31 päivänä joulukuuta 1993. Niiden on ilmoitettava tästä komissiolle viipymättä.

Näissä jäsenvaltioiden antamissa säädöksissä on viitattava tähän direktiiviin tai niitä virallisesti julkaistaessa niihin on liitettävä viittaus tähän direktiiviin. Jäsenvaltioiden on säädettävä siitä, miten viittaukset tehdään.

2 Jäsenvaltioiden on toimitettava tässä direktiivissä tarkoitetuista kysymyksistä antamansa kansalliset säännökset kirjallisina komissiolle.

3 artikla

Tämä direktiivi on osoitettu kaikille jäsenvaltioille.

Tehty Brysselissä 21 päivänä tammikuuta 1993.

Komission puolesta

Martin BANGEMANN

Komission jäsen

(1) EYVL N:o L 24, 30.1.1976, s. 21
(2) EYVL N:o L 281, 30.9.1989, s. 116
(3) EYVL N:o L 213, 22.8.1977, s. 1
(4) EYVL N:o L 265, 12.9.1989, s. 30

LIITE

"Menetelmät 9

HIVENAINEET

Menetelmä 9.1

HIVENAINEIDEN KOKONAISMÄÄRÄN UUTTAMINEN

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa määritellään menetelmä seuraavien hivenaineiden uuttamiseksi: kokonaisboori, kokonaiskoboltti, kokonaiskupari, kokonaisrauta, kokonaismangaani, kokonaismolybdeeni ja kokonaissinkki. Tavoitteena on suorittaa mahdollisimman vähäinen määrä uuttoja siten, että samaa uutetta voidaan käyttää jokaisen edellä mainitun hivenaineen kokonaispitoisuuden määrittämiseen.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan neuvoston direktiivissä 89/530/ETY(1) tarkoitettuihin ETY-lannoitteisiin, jotka sisältävät yhtä tai useampaa seuraavista hivenaineista: boori, koboltti, kupari, rauta, mangaani, molybdeeni ja sinkki. Sillä määritetään jokainen hivenaine, jonka ilmoitettu pitoisuus on enintään 10 %.

3 PERIAATE

Liuotus kiehuvaan, laimennettuun suolahappoon.

Huomautus: Uutto perustuu kokemukseen ja sen kvantitatiivisuus riippuu tuotteesta tai lannoitteen muista aineksista. Erityisesti kun kyseessä ovat tietyt mangaanioksidit, uutetut määrät voivat olla hieman pienempiä kuin tuotteen sisältämä kokonaismangaani. Lannoitteen valmistajien on varmistettava, että ilmoitettu pitoisuus vastaa menetelmän koeolosuhteissa uutettua määrää.

4 REAGENSSIT

4.1 Laimennettu suolahappoliuos, noin 6 M

Sekoitetaan yksi osa suolahappoa (HCl, tiheys: 1,18) yhteen osaan vettä.

4.2 Väkevä ammoniakki (NH_4OH, tiheys: 0,9)

5 VÄLINEISTÖ

Säädettävä sähkölevy.

Huomautus: Jos uutteesta määritetään booripitoisuus, ei saa käyttää borosilikaattisia lasitavaroita. Kun uutto käsittää keittämisen, voidaan käyttää teflonia tai kvartisilasia. Kun lasitavaroiden pesemiseen käytetään boraatteja sisältäviä pesuaineita, ne on huuhdeltava erittäin huolellisesti.

6 NÄYTTEEN VALMISTAMINEN

Katso menetelmä 1 [Komission direktiivi 77/535/ETY (EYVL N:o L 213, 22.8.1977, s. 1)].

7 MENETTELY

7.1 Näyte

Punnitaan välillä 2 ja 10 g oleva määrä lannoitetta tuotteen ilmoitetun hivenainepitoisuuden mukaan. Seuraavaa taulukkoa käytetään, jotta saataisiin lopullinen liuos, joka on soveltuvan laimennuksen jälkeen jokaisen menetelmän mittausalueella. Näytteet on punnittava 1 mg:n tarkkuudella.

Lannoitteen ilmoitettu hivenainepitoisuus (%)	< 0,01	0,01 - < 5	5 - 10
Näyte (g)	10	5	2
Näytteen sisältämän alkuaineen massa (mg)	1	0,5-250	100-200
Uutteen tilavuus V (ml)	250	500	500
Uutteen sisältämän alkuaineen konsentraatio (mg/l)	4	1-500	200-400

Näytteet pannaan 250 ml:n dekantterilaseihin.

(1) EYVL N:o L 281, 30.9.1989, s. 116

7.2 Liuoksen valmistaminen

Tarvittaessa kostutetaan näyte pienellä määrällä vettä, lisätään aluksi pieninä erinä ja varoen 10 ml laimennettua suolahappoa (4.1) lannoitegrammaa kohti ja tämän jälkeen lisätään noin 50 ml vettä. Peitetään dekantterilasi kellolasilla ja sekoitetaan. Kuumennetaan kiehumispisteeseen sähkölevyllä ja pidetään siinä 30 minuuttia. Annetaan jäähtyä välillä sekoittaen. Siirretään kvantitatiivisesti 250 tai 500 ml:n mittapulloon (katso taulukko). Täytetään merkkiin vedellä. Sekoitetaan. Suodatetaan kuivan suodattimen läpi kuivaan astiaan. Hylätään suodoksen ensimmäinen erä. Uutteen on oltava täysin läpinäkyvä.

On suositeltavaa suorittaa määritys viipymättä kirkkaasta suodoksesta. Jos suodosta ei käytettä heti, astia on suljettava.

Huomautus: Uutteet, joiden booripitoisuus on määritettävä: Uutteiden pH on säädettävä välille 4 ja 6 väkevällä ammoniakilla (4.2).

8 MÄÄRITYKSET

Kukin hivenaine määritetään sen erityismenetelmällä valmistetusta uutteesta.

Tarvittaessa uutteesta poistetaan orgaaniset kelatoivat tai kompleksoivat aineet menetelmää 9.3 noudattaen. Poisto ei yleensä ole tarpeen suoritettaessa määritykset atomiabsorptiospektrometrillä.

Menetelmä 9.2

VESILIUKOISTEN HIVENAINEIDEN UUTTAMINEN

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa määritellään menetelmä, jolla uutetaan seuraavat vesiliukoiset hivenaineet: boori, koboltti, kupari, rauta, mangaani, molybdeeni ja sinkki. Tavoitteena on suorittaa mahdollisimman vähäinen määrä uuttoja siten, että samaa uutetta voidaan käyttää jokaisen hivenaineen pitoisuuden määrittämiseen.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan neuvoston direktiivissä 89/530/ETY tarkoitettuihin ETY-lannoitteisiin, jotka sisältävät yhtä tai useampaa seuraavista hivenaineista: boori, koboltti, kupari, rauta, mangaani, molybdeeni ja sinkki. Sillä määritetään jokainen hivenaine, jonka ilmoitettu pitoisuus on enintään 10 %.

3 PERIAATE

Hivenaineet uutetaan sekoittamalla lannoitetta lämpötilaltaan 20 ± 2 °C:ssa vedessä.

Huomautus: Uutto perustuu kokemukseen ja voi olla kvantitatiivinen tai puolikvantitatiivinen.

4 REAGENSSIT

Laimennettu suolahappoliuos, noin 6 M

Sekoitetaan yksi osa suolahappoa (HCl, tiheys: 1,18) yhteen osaan vettä.

5 VÄLINEISTÖ

5.1 Pyörivä sekoitin, säädetty noin 35–40 kierrokseen minuutissa.

5.2 pH-mittari

Huomautus: Jos uutteesta määritetään booripitoisuus, ei saa käyttää borosilikaattisia lasitavaroita. Tässä uutossa materiaalina voidaan käyttää teflonia tai kvartsilasia. Kun lasitavaroiden pesemiseen käytetään boraatteja sisältäviä pesuaineita, ne on huuhdeltava erittäin huolellisesti.

6 NÄYTTEEN VALMISTAMINEN

Katso menetelmä 1 [direktiivi 77/535/ETY (EYVL N:o L 213, 22.8.1977, s. 1)].

7 MENETTELY

7.1 Näyte

Punnitaan välillä 2 ja 10 g oleva määrä lannoitetta tuotteen oletetun hivenainepitoisuuden mukaan. Seuraavaa taulukkoa käytetään, jotta saataisiin lopullinen liuos, joka on soveltuvan laimennuksen jälkeen jokaisen menetelmän mittausalueella. Näytteet on punnittava 1 mg:n tarkkuudella.

Lannoitteen ilmoitettu hivenainepitoisuus (%)	< 0,01	0,01 - < 5	5 - 10
Näyte (g)	10	5	2
Näytteen sisältämän alkuaineen massa (mg)	1	0,5-250	100-200
Uutteen tilavuus V (ml)	250	500	500
Uutteen sisältämän alkuaineen konsentraatio (mg/l)	4	1-500	200-400

Sekoittamista varten näytteet pannaan 250 tai 500 ml:n mittapulloihin (taulukkoa noudattaen).

7.2 Liuoksen valmistaminen

Lisätään 250 ml:n pulloon noin 200 ml vettä ja 500 ml:n pulloon 400 ml vettä.

Suljetaan pullo huolellisesti. Ravistellaan voimakkaasti käsin näytteen dispersoimiseksi hyvin. Asetetaan pullo sekoittimeen (5.1). Sekoitetaan 30 minuuttia.

Täytetään merkkiin vedellä. Sekoitetaan.

7.3 Määritysliuoksen valmistaminen

Suodatetaan viipymättä puhtaaseen ja kuivaan pulloon. Suljetaan pullo. Tehdään määritys viipymättä suodattamisen jälkeen.

Huomautus: Jos uute samenee asteittain, uutetaan uudelleen 7.1 ja 7.2 kohtaa noudattaen tilavuudeltaan Ve olevaan mittapulloon.

Suodatetaan tilavuudeltaan W olevaan kuivaan mittapulloon, johon on kaadettu tarkalleen 5 ml suolahappoliuosta (4.1). Lopetetaan suodatus juuri mittapullon merkkiin. Sekoitetaan.

Näissä olosuhteissa tuloksia ilmoitettaessa käytetään V:n arvoa:

$$V = Ve \times W / (W - 5).$$

Tuloksia ilmoitettaessa laimennukset riippuvat tästä arvosta V.

8 MÄÄRITYKSET

Kukin hivenaine määritetään sen erityismenetelmällä valmistetusta uutteesta.

Tarvittaessa uutteesta poistetaan orgaaniset kelatoivat tai kompleksoivat aineet menetelmää 9.3 noudattaen. Poistaminen ei yleensä ole tarpeen määritettäessä atomiabsorptiospektrometrillä.

Menetelmä 9.3

ORGAANISTEN AINEIDEN POISTAMINEN LANNOITEUUTTEISTA

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa määritellään menetelmä, jolla poistetaan orgaaniset aineet lannoiteuutteista.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan menetelmillä 9.1 ja 9.2 näytteistä valmistettuihin lannoiteuutteisiin, joiden hivenaineiden kokonaispitoisuus ja/tai vesiliukoisten hivenaineiden pitoisuus on ilmoitettava direktiivin 89/530/ETY mukaisesti.

Huomautus: Useimmiten orgaanisen aineksen pienet määrät eivät vaikuta atomiabsorptiospektrometrillä tehtäviin määrityksiin.

3 PERIAATE

Uutteen sisältämät orgaaniset aineet hapetetaan vetyperoksidilla.

4 REAGENSSIT

4.1 Laimennettu suolahappoliuos, noin 0,5 M

Sekoitetaan yksi osa suolahappoa (HCl, tiheys: 1,18) 20 osaan vettä.

4.2 Vetyperoksidiliuos (30 % H_2O_2, tiheys: 1,11); hivenainevapaa

5 VÄLINEISTÖ

Säädettävä sähkölevy.

6 MENETTELY

Otetaan 25 ml menetelmällä 9.1 tai menetelmällä 9.2 valmistettua uuttoliuosta 100 ml:n dekantterilasiin. Jos kyseessä on menetelmä 9.2, lisätään 5 ml laimennettua suolahappoliuosta (4.1). Tämän jälkeen lisätään 5 ml vetyperoksidiliuosta (4.2). Peitetään kellolasilla. Annetaan hapettua huoneenlämpötilassa noin yhden tunnin ajan ja tämän jälkeen lämmitetään hitaasti kiehumispisteeseen ja keitetään puolen tunnin ajan. Tarvittaessa jäähtyneeseen liuokseen lisätään uudelleen 5 ml vetyperoksidia orgaanisten aineiden hajottamiseksi ja tämän jälkeen poistetaan keittämällä ylimääräinen vetyperoksidi. Annetaan jäähtyä ja siirretään kvantitatiivisesti 50 ml:n mittapulloon. Täytetään merkkiin vedellä. Sekoitetaan. Suodatetaan tarvittaessa.

Tämä laimennus on otettava huomioon otettaessa osanäytteitä ja laskettaessa tuotteen hivenaineiden prosenttiosuutta.

Menetelmä 9.4

LANNOITEUUTTEIDEN HIVENAINEIDEN MÄÄRITYS ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRISESTI

(YLEINEN MENETTELY)

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa kuvataan yleinen menettely lannoiteuutteiden sisältämien tiettyjen hivenaineiden määrittämiseksi atomiabsorptiospektrometrisesti.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan menetelmillä 9.1 ja 9.2 näytteistä valmistettuihin lannoiteuutteisiin, joiden hivenaineiden kokonaispitoisuus ja/tai vesiliukoisten hivenaineiden pitoisuus on ilmoitettava direktiivin 89/530/ETY mukaisesti.

Tämän menettelyn muunnokset eri hivenaineiden määrittämiseksi kuvataan yksityiskohtaisesti kunkin hivenaineen menetelmän yhteydessä.

Huomautus: Useimmiten orgaanisen aineksen pienet määrät eivät vaikuta atomiabsorptiospektrometrillä tehtäviin määrityksiin.

3 PERIAATE

Kun uute on mahdollisesti käsitelty häiritsevien kemiallisten aineiden vähentämiseksi tai poistamiseksi, uute laimennetaan siten, että sen konsentraatio sijaitsee spektrometrin optimaalisella vastealueella määritettävälle hivenaineelle soveltuvalla aallonpituudella.

4 REAGENSSIT

4.1 Laimennettu suolahappoliuos, noin 6 M

Sekoitetaan yksi osa suolahappoa (HCl, tiheys: 1,18) yhteen osaan vettä.

4.2 Laimennettu suolahappoliuos, noin 0,5 M

Sekoitetaan yksi osa suolahappoa (HCl, tiheys: 1,18) 20 osaan vettä.

4.3 Lantaanisuolaliuos, 10 g La litrassa

Tätä reagenssia käytetään koboltin, raudan, mangaanin ja sinkin määrityksissä. Se voidaan valmistaa:

a) suolahappoon liuotetusta lantaanioksidista:

liuotetaan 1 litran mittapullossa 11,73 g lantaanioksidia (La_2O_3) 150 ml:aan vettä ja tämän jälkeen lisätään 120 ml 6 M suolahappoa (4.1). Annetaan liueta ja tämän jälkeen täytetään 1 litraksi vedellä. Sekoitetaan. Tämä liuos on noin 0,5 M lantaanisuolaliuos suolahapossa;

b) lantaanikloridista, lantaanisulfaatista tai lantaaninitraatista:

liuotetaan 1 litran mittapullossa 26,7 g lantaanikloridiheptahydraattia ($LaCl_3$ $7H_2O$) tai 31,2 g lantaaninitraattiheksahydraattia [$La(NO_3)_3$ $6H_2O$] tai 26,2 g lantaanisulfaattinonahydraattia [$La_2(SO_4)_3$ $9H_2O$] 150 ml:aan vettä ja tämän jälkeen lisätään 85 ml 6 M suolahappoa (4.1) ja täytetään 1 litraksi vedellä. Sekoitetaan. Tämä liuos on noin 0,5 M lantaanisuolaliuos suolahapossa.

4.4 Standardiliuokset

Niiden valmistaminen selostetaan kunkin hivenaineen oman määritysmenetelmän yhteydessä.

5 VÄLINEISTÖ

Atomiabsorptiospektrometri, joka on varustettu määritettäville hivenaineille tyypillisen säteilyn lähteellä.

Laitetta käytettäessä kemistin on noudatettava sen valmistajan antamia ohjeita ja tunnettava sen käsittely. Laitteen on pystyttävä suorittamaan taustakorjaus, jotta sitä voidaan käyttää tarvittaessa (Co ja Zn). Jollei hivenaineelle kuvatussa menetelmässä anneta muita ohjeita, kaasuina käytetään ilmaa ja asetyleeniä.

6 MÄÄRITETTÄVÄN LIUOKSEN VALMISTAMINEN

6.1 Määritettävien hivenaineiden liuottaminen

Katso menetelmät 9.1 ja/tai 9.2 ja tarvittaessa 9.3

6.2 Koeliuoksen valmistaminen

Laimennetaan menetelmällä 9.1, 9.2 tai 9.3 valmistettu uute vedellä ja/tai suolahapolla (4.1) tai (4.2) siten, että lopulliseen mittausliuokseen saadaan käytettyyn kalibrointialueeseen (7.2) soveltuva määritettävän hivenaineen konsentraatio ja vähintään noin 0,5 M oleva suolahappokonsentraatio ylittämättä kuitenkaan noin 2,5 M:ää. Tämä voi vaatia yhden tai useamman peräkkäisen laimennuksen.

Otetaan uuttoliuoksesta tehdystä viimeisestä laimennoksesta osanäyte, jonka tilavuus on (a) ml, 100 ml:n mittapulloon. Kobolttia, rautaa, mangaania ja sinkkiä määritettäessä lisätään 10 ml lantaanisuolaliuosta (4.3). Täytetään tilavuuteen 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2.) ja sekoitetaan. Mittaus tehdään tästä liuoksesta. D on laimennuskerroin.

7 MENETTELY

7.1 Nollaliuoksen valmistaminen

Valmistetaan nollaliuos toistaen koko menettely uuttamisesta alkaen ilman lannoitenäytettä.

7.2 Kalibrointiliuosten valmistaminen

Valmistetaan kunkin hivenaineen oman menetelmän mukaisesti valmistetusta työstandardiliuoksesta 100 ml:n mittapulloihin vähintään 5 kalibrointiliuoksen sarja, jonka konsentraatio kasvaa pysyen kuitenkin laitteen optimaalisella mittausalueella. Tarvittaessa säädetään suolahappokonsentraatio mahdollisimman lähelle laimennettua koeliuosta (6.2). Kobolttia, rautaa, mangaania ja sinkkiä määritettäessä lisätään 10 ml 6.2 kohdassa käytettyä lantaanisuolaliuosta (4.3). Täytetään merkkiin 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2) ja sekoitetaan.

7.3 Mittaaminen

Säädetään spektrometri (5) mittausta varten ja aallonpituus määritettävän hivenaineen menetelmässä annettuun arvoon.

Annetaan laitteen imeä sumuttimeen kolme kertaa peräkkäin kalibrointiliuoksia (7.2), näyteliuosta (7.2), koeliuosta (6.2) ja nollaliuosta (7.1), ja merkitään jokainen tulos muistiin. Instrumentti huuhdellaan huolellisesti tislatulla vedellä jokaisen sumutuksen välillä.

Kalibrointikäyrä piirretään käyttäen ordinaattoina spektrometrin kullekin kalibrointiliuokselle (7.2) antamien tulosten keskiarvoa ja abskissoina vastaavia määritettävän hivenaineen konsentraatioita ilmoitettuna µg/ml.

Määritetään tältä käyrältä määritetyn hivenaineen konsentraatio koeliuoksessa (6.2) ja nollaliuoksessa (7.1). Nämä konsentraatiot merkitään vastaavasti (x_s) ja (x_b) ja ilmoitetaan µg/ml.

8 TULOSTEN ILMOITTAMINEN

Hivenainepitoisuus (E) prosentteina lannoitteesta on:

$$E\ \%\ \text{lannoitteesta} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Jos käytetään menetelmää 9.3:

$$E\ \%\ \text{lannoitteesta} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

jossa

E on määritetyn hivenaineen määrä ilmoitettuna prosentteina lannoitteesta

X_s on koeliuoksen (6.2) konsentraatio, µg/ml

X_b on nollaliuoksen (7.1) konsentraatio, µg/ml

V on menetelmillä 9.1 tai 9.2 valmistetun uutteen tilavuus, ml

D on 6.2 kohdassa tehtyä laimennusta vastaava kerroin

M on menetelmien 9.1 tai 9.2 mukaisesti otetun näytteen massa grammoina

Laimennuskertoimen D laskeminen

Jos (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ja (a) ovat osanäytteet ja (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) ja (100) ovat niiden vastaavien laimennosten tilavuudet millilitroina, laimennuskerroin D on:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \text{ x. x. x. x } (vi/ai) \times (100/a)$$

Menetelmä 9.5

BOORIN MÄÄRITYS LANNOITEUUTTEISTA

SPEKTROFOTOMETRINEN MENETELMÄ ATSOMETIINI-H:LLA

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa kuvataan menetelmä, jolla määritetään boori lannoiteuutteista.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan menetelmillä 9.1 ja 9.2 näytteistä valmistettuihin lannoiteuutteisiin, joiden hivenaineen kokonaispitoisuus (boori) ja/tai vesiliukoisen hivenaineen pitoisuus (boori) on ilmoitettava direktiivin 89/530/ETY mukaisesti.

3 PERIAATE

Atsometiini-H -liuoksessa boraatti-ioni muodostaa keltaisen kompleksin, jonka konsentraatio määritetään spektrofotometrillä 410 nm:ssä. Mahdollisesti häiritsevät ionit naamioidaan EDTA:lla.

4 REAGENSSIT

4.1 EDTA-puskuriliuos

Mitataan 300 ml vettä sisältävään 500 ml:n mittapulloon:

— 75 g ammoniumasetaattia (NH_4OOCCH_3),

— 10 g etyleenidiamiinitetraetikkahapon dinatriumsuolaa (Na_2EDTA),

— 40 ml etikkahappoa (CH_3COOH, tiheys: 1,05).

Täytetään 500 ml:ksi vedellä. Sekoitetaan huolellisesti. Lasielektrodilla tarkastetun liuoksen pH:n on oltava 4,8 ± 0,1.

4.2 Atsometiini-H -liuos

Mitataan 200 ml:n mittapulloon:

— 10 ml puskuriliuosta (4.1),

— 400 mg atsometiini-H:ta ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$),

— 2 g askorbiinihappoa ($C_6H_8O_6$).

Täytetään tilavuuteen ja sekoitetaan. Tätä reagenssia ei valmisteta suuria määriä, sillä se säilyy vain muutaman päivän ajan.

4.3 Booristandardiliuos

4.3.1 Boorikantaliuos, 100 µg/ml

Liuotetaan veteen 1 000 ml:n mittapullossa 0,1 mg:n tarkkuudella punnittuna 0,5719 g boorihappoa (H_3BO_3). Täytetään 1 000 ml:ksi vedellä ja sekoitetaan. Siirretään muovipulloon ja varastoidaan kylmäkaappiin.

4.3.2 Boorityöstandardiliuos, 10 µg/ml

Mitataan 50 ml kantaliuosta (4.3.1) 500 ml:n mittapulloon. Täytetään tilavuuteen vedellä, sekoitetaan.

5 VÄLINEISTÖ

Molekyyliabsorptioon soveltuva spektrometri, joka on varustettu optiselta pituudeltaan 10 mm olevilla kyveteillä ja säädetty 410 nm:n aallonpituudelle.

6 MÄÄRITETTÄVÄN LIUOKSEN VALMISTAMINEN

6.1 Boorin liuottaminen

Katso menetelmä 9.1 ja/tai 9.2 ja tarvittaessa 9.3.

6.2 Koeliuoksen valmistaminen

Liuotetaan uutteesta osanäyte (6.1) veteen siten, että saadaan 7.2 kohdan mukaiseen määritykseen soveltuva boorikonsentraatio. Voi olla tarpeen suorittaa kaksi peräkkäistä laimennusta. Laimennuskerroin on D.

6.3 Korjausliuoksen valmistaminen

Jos koeliuos (6.2) värjäytyy, valmistetaan vastaava korjausliuos mittaamalla muovipulloon 5 ml koeliuosta (6.2), 5 ml EDTA-puskuriliuosta (4.1) ja 5 ml vettä. Sekoitetaan.

7 MENETTELY

7.1 Nollaliuoksen valmistaminen

Valmistetaan nollaliuos toistaen koko menettely uuttamisesta alkaen ilman lannoitenäytettä.

7.2 Kalibrointiliuosten valmistaminen

Pipetoidaan 0, 5, 10, 15, 20 ja 25 ml työstandardiliuosta (4.3.2) 100 ml:n mittapulloihin. Täytetään 100 ml:ksi vedellä ja sekoitetaan. Nämä liuokset sisältävät booria 0–2,5 µg/ml.

7.3 Värinmuodostus

Mitataan muovipullosarjaan 5 ml kalibrointiliuoksia (7.2), koeliuosta (6.2) ja nollaliuosta (7.1).

Lisätään 5 ml EDTA-puskuriliuosta (4.1). Lisätään 5 ml atsometiini-H-liuosta (4.2).

Sekoitetaan ja annetaan värin muodostua pimeässä 2,5–3 tunnin ajan.

7.4 Mittaukset

Mitataan liuosten (7.3) ja mahdollisesti korjausliuoksen (6.3) absorbanssit 410 nm:n aallonpituudella vettä vastaan. Kyvetit on huuhdeltava vedellä ennen jokaista uutta mittausta.

8 TULOSTEN ILMOITTAMINEN

Kalibrointikäyrä piirretään käyttäen abskissoina kalibrointiliuosten (7.2) konsentraatioita ja ordinaattoina spektrofotometrin antamia absorbanssien (7.4) vastaavia arvoja.

Määritetään kalibrointikäyrältä nollaliuoksen (7.1) boorikonsentraatio (B), koeliuoksen (6.2) boorikonsentraatio (B) ja tarvittaessa koeliuoksen värjäytyessä koeliuoksen korjattu konsentraatio. Viimeksi mainittua laskettaessa korjausliuoksen (6.3) absorbanssiarvo vähennetään koeliuoksen (6.2) absorbanssiarvosta ja määritetään koeliuoksen korjattu konsentraatio. Koeliuoksen (6.2) konsentraatio tai koeliuoksen korjattu konsentraatio merkitään (x_s). Nollaliuoksen konsentraatio merkitään (x_b).

Booripitoisuus prosentteina lannoitteesta on:

$$B\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Jos käytetään menetelmää 9.3:

$$B\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

jossa

B on booripitoisuus prosentteina lannoitteesta

x_s on koeliuoksen (6.2) konsentraatio tai koeliuoksen korjattu konsentraatio, µg/ml

x_b on nollaliuoksen (7.1) konsentraatio, µg/ml

V on menetelmällä 9.1 tai 9.2 saatu uutetilavuus, ml

D on 6.2 kohdassa suoritettua laimennusta vastaava kerroin

M on menetelmien 9.1 tai 9.2 mukaisesti otetun näytteen massa grammoina

Laimennuskertoimen D laskeminen

Jos (a1), (a2) ovat peräkkäiset osanäytteet ja (v1), (v2) ovat niiden vastaavien laimennosten tilavuudet millilitroina, laimennuskerroin D on:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2)$$

Menetelmä 9.6

KOBOLTIN MÄÄRITYS LANNOITEUUTTEISTA ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRINEN MENETELMÄ

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa kuvataan menetelmä, jolla määritetään kobolttti lannoiteuutteista.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan menetelmillä 9.1 ja 9.2 näytteistä valmistettuihin lannoiteuutteisiin, joiden hivenaineen kokonaispitoisuus (kobolttti) ja/tai vesiliukoisen hivenaineen pitoisuus (kobolttti) on ilmoitettava direktiivin 89/530/ETY mukaisesti.

3 PERIAATE

Uutteiden käsittelyn ja sopivan laimentamisen jälkeen kobolttti määritetään atomiabsorptiospektrometrillä.

4 REAGENSSIT

4.1 Suolahappoliuos, noin 6 M

Katso menetelmä 9.4, 4.1 kohta.

4.2 Suolahappoliuos, noin 0,5 M

Katso menetelmä 9.4, 4.2 kohta.

4.3 Lantaanisuolaliuokset, 10 g La litrassa

Katso menetelmä 9.4, kohta 4.3.

4.4 Kobolttistandardiliuokset

4.4.1 Kobolttikantaliuos, 1 000 µg/ml

Liuotetaan 250 ml:n dekantterilasissa 1 g kobolttia punnittuna 0,1 mg:n tarkkuudella 25 ml:aan 6 M suo-lahappoa (4.1). Kuumennetaan sähkölevyllä, kunnes kobolttti on liuennut täysin. Annetaan jäähtyä ja siirretään kvantitatiivisesti 1 000 ml:n mittapulloon. Täytetään 1 000 ml:ksi vedellä. Sekoitetaan.

4.4.2 Kobolttityöliuos, 100 µg/ml

Pipetoidaan 10 ml kantaliuosta (4.4.1) 100 ml:n mittapulloon. Täytetään tilavuuteen 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan.

5 VÄLINEISTÖ

Atomiabsorptiospektrometri: katso menetelmä 9.4, 5 kohta. Laitteen on oltava varustettu koboltille tyypillisen säteilyn lähteellä (240,7 nm). Laitteessa on oltava taustakorjain.

6 MÄÄRITETTÄVÄN LIUOKSEN VALMISTAMINEN

6.1 Koboltin liuottaminen

Katso menetelmät 9.1 ja/tai 9.2 ja tarvittaessa 9.3.

6.2 Koeliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 6.2 kohta. Koeliuoksen on sisällettävä 10 % (v/v) lantaanisuolaliuosta (4.3).

7 MENETTELY

7.1 Nollaliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.1 kohta. Nollaliuoksen on sisällettävä 10 % (v/v) 6.2 kohdassa käytettyä lantaanis uolaliuosta.

7.2 Kalibrointiliuosten valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.2 kohta.

Valmistetaan koboltin optimaaliselle 0–5 µg/ml määritysvälille 100 ml:n mittapulloihin liuossarja, joka sisältää 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ja 5 ml työliuosta (4.4.2). Tarvittaessa säädetään suolahappokonsentraatio mahdollisimman lähelle koeliuoksen konsentraatiota. Lisätään jokaiseen pulloon 10 ml 6.2 kohdassa käytettyä lantaanisuolaliuosta. Täytetään 100 ml:ksi 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan. Nämä liuokset sisältävät vastaavasti kobolttia 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ja 5 µg/ml.

7.3 Mittaukset

Katso menetelmä 9.4, 7.3 kohta. Säädetään spektrometri (5) aallonpituudella 240,7 nm tehtäviä mittauksia varten.

8 TULOSTEN ILMOITTAMINEN

Katso menetelmä 9.4, 8 kohta.

Kobolttipitoisuus prosentteina lannoitteesta on:

$$Co\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Jos käytetään menetelmää 9.3:

$$Co\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4))$$

jossa

Co on prosentteina ilmoitettu kobolttimäärä lannoitteesta

x_s on koeliuoksen (6.2) konsentraatio, µg/ml

x_b on nollaliuoksen (7.1) konsentraatio, µg/ml

V on menetelmällä 9.1 tai 9.2 saatu uutetilavuus, ml

D on 6.2 kohdassa suoritettua laimennusta vastaava kerroin

M on menetelmien 9.1 tai 9.2 mukaisesti otetun näytteen massa grammoina

Laimennuskertoimen D laskeminen

Jos (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ja (a) ovat osanäytteet ja (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) ja (100) ovat niiden vastaavien laimennosten tilavuudet millilitroina, laimennuskerroin D on:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Menetelmä 9.7

KUPARIN MÄÄRITYS LANNOITEUUTTEISTA ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRINEN MENETELMÄ

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa kuvataan menetelmä, jolla määritetään kupari lannoiteuutteista.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan menetelmillä 9.1 ja 9.2 näytteistä valmistettuihin lannoiteuutteisiin, joiden hivenaineen kokonaispitoisuus (kupari) ja/tai vesiliukoisen hivenaineen pitoisuus (kupari) on ilmoitettava direktiivin 89/530/ETY mukaisesti.

3 PERIAATE

Uutteiden käsittelyn ja sopivan laimentamisen jälkeen kupari määritetään atomiabsorptiospektrometrillä.

4 REAGENSSIT

4.1 Suolahappoliuos, noin 6 M

Katso menetelmä 9.4, 4.1 kohta.

4.2 Suolahappoliuos, noin 0,5 M

Katso menetelmä 9.4, 4.2 kohta.

4.3 Vetyperoksidiliuos (H_2O_2, tiheys 1,11), 30 %, hivenainevapaa

4.4 Kuparistandardiliuokset

4.4.1 Kuparikantaliuos, 1 000 µg/ml

Liuotetaan 250 ml:n dekantterilasissa 1 g kuparia punnittuna 0,1 mg:n tarkkuudella 25 ml:aan 6 M suolahappoa (4.1) ja lisätään 5 ml vetyperoksidiliuosta (4.3). Kuumennetaan sähkölevyllä, kunnes kupari on liuennut täysin. Annetaan jäähtyä ja siirretään kvantitatiivisesti 1 000 ml:n mittapulloon. Täytetään 1 000 ml:ksi vedellä. Sekoitetaan.

4.4.2 Kuparityöliuos, 100 µg/ml

Pipetoidaan 20 ml kantaliuosta (4.4.1) 200 ml:n mittapulloon. Täytetään 200 ml:ksi 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan.

5 VÄLINEISTÖ

Atomiabsorptiospektrometri: katso menetelmä 9.4, 5 kohta. Laitteen on oltava varustettu kuparille tyypillisen säteilyn lähteellä (324,8 nm).

6 MÄÄRITETTÄVÄN LIUOKSEN VALMISTAMINEN

6.1 Kuparin liuottaminen

Katso menetelmät 9.1 ja/tai 9.2 ja tarvittaessa 9.3.

6.2 Koeliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 6.2 kohta.

7 MENETTELY

7.1 Nollaliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.1 kohta.

7.2 Kalibrointiliuosten valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.2 kohta.

Valmistetaan kuparin optimaaliselle 0–5 µg/ml määritysvälille 100 ml:n mittapulloihin liuossarja, joka sisältää 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ja 5 ml työliuosta (4.4.2). Tarvittaessa säädetään suolahappokonsentraatio mahdollisimman lähelle koeliuoksen (6.2) konsentraatiota. Täytetään 100 ml:ksi 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan. Nämä liuokset sisältävät kuparia 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ja 5 µg/ml.

7.3 Mittaukset

Katso menetelmä 9.4, 7.3 kohta. Säädetään spektrometri (5) aallonpituudella 324,8 nm tehtäviä mittauksia varten.

8 TULOSTEN ILMOITTAMINEN

Katso menetelmä 9.4, 8 kohta.

Kuparipitoisuus prosentteina lannoitteesta on:

$$Cu\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Jos käytetään menetelmää 9.3:

$$Cu\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

jossa

Cu on prosentteina ilmoitettu kuparimäärä lannoitteesta

x_s on koeliuoksen (6.2) konsentraatio, µg/ml

x_b on nollaliuoksen (7.1) konsentraatio, µg/ml

V on menetelmällä 9.1 tai 9.2 saatu uutetilavuus, ml

D on 6.2 kohdassa suoritettua laimennusta vastaava kerroin

M on menetelmien 9.1 tai 9.2 mukaisesti otetun näytteen massa grammoina

Laimennuskertoimen D laskeminen

Jos (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ja (a) ovat osanäytteet ja (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) ja (100) ovat niiden vastaavien laimennosten tilavuudet millilitroina, laimennuskerroin D on:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Menetelmä 9.8

RAUDAN MÄÄRITYS LANNOITEUUTTEISTA

ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRINEN MENETELMÄ

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa kuvataan menetelmä, jolla määritetään rauta lannoiteuutteista.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan menetelmillä 9.1 ja 9.2 näytteistä valmistettuihin lannoiteuutteisiin, joiden hivenaineen kokonaispitoisuus (rauta) ja/tai vesiliukoisen hivenaineen pitoisuus (rauta) on ilmoitettava direktiivin 89/530/ETY mukaisesti.

3 PERIAATE

Uutteiden käsittelyn ja sopivan laimentamisen jälkeen rauta määritetään atomiabsorptiospektrometrillä.

4 REAGENSSIT

4.1 Suolahappoliuos, noin 6 M

Katso menetelmä 9.4, 4.1 kohta.

4.2 Suolahappoliuos, noin 0,5 M

Katso menetelmä 9.4, 4.2 kohta.

4.3 Vetyperoksidiliuos (H_2O_2, tiheys 1,11), 30 %, hivenainevapaa

4.4 Lantaanisuolaliuokset, 10 g La litrassa

Katso menetelmä 9.4, 4.3 kohta,

4.5 Rautastandardiliuos

4.5.1 Rautakantaliuos, 1 000 µg/ml

Liuotetaan 500 ml:n dekantterilasissa 1 g puhdasta rautalankaa punnittuna 0,1 mg:n tarkkuudella 200 ml:aan 6 M suolahappoa (4.1) ja lisätään 15 ml vetyperoksidiliuosta (4.3). Kuumennetaan sähkölevyllä, kunnes rauta on liuennut täysin. Annetaan jäähtyä ja siirretään kvantitatiivisesti 1 000 ml:n mittapulloon. Täytetään vedellä. Sekoitetaan.

4.5.2 Rautatyöliuos, 100 µg/ml

Mitataan 20 ml kantaliuosta (4.5.1) 200 ml:n mittapulloon. Täytetään 200 ml:ksi 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan.

5 VÄLINEISTÖ

Atomiabsorptiospektrometri: katso menetelmä 9.4, 5 kohta. Laitteen on oltava varustettu raudalle tyypillisen säteilyn lähteellä (248,3 nm).

6 MÄÄRITETTÄVÄN LIUOKSEN VALMISTAMINEN

6.1 Raudan liuottaminen

Katso menetelmät 9.1 ja/tai 9.2 ja tarvittaessa 9.3.

6.2 Koeliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 6.2 kohta. Koeliuoksen on sisällettävä 10 % (v/v) lantaanisuolaliuosta.

7 MENETTELY

7.1 Nollaliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.1 kohta. Nollaliuoksen on sisällettävä 10 % (v/v) 6.2 kohdassa käytettyä lantaanis uolaliuosta.

7.2 Kalibrointiliuosten valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.2 kohta.

Valmistetaan raudan optimaaliselle 0–10 µg/ml määritysvälille 100 ml:n mittapulloihin liuossarja, joka sisältää 0, 2, 4, 6, 8 ja 10 ml työliuosta (4.5.2). Tarvittaessa säädetään suolahappokonsentraatio mahdollisimman lähelle koeliuoksen konsentraatiota. Lisätään 10 ml 6.2 kohdassa käytettyä lantaanisuolaliuosta. Täytetään tilavuuteen 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan. Nämä liuokset sisältävät rautaa 0, 2, 4, 6, 8 ja 10 µg/ml.

7.3 Mittaukset

Katso menetelmä 9.4, 7.3 kohta. Säädetään spektrometri (5) aallonpituudella 248,3 nm tehtäviä mittauksia varten.

8 TULOSTEN ILMOITTAMINEN

Katso menetelmä 9.4, 8 kohta.

Rautapitoisuus prosentteina lannoitteesta on:

$$Fe\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Jos käytetään menetelmää 9.3:

$$Fe\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

jossa

Fe on prosentteina ilmoitettu rautamäärä lannoitteesta

x_s on koeliuoksen (6.2) konsentraatio, µg/ml

x_b on nollaliuoksen (7.1) konsentraatio, µg/ml

V on menetelmällä 9.1 tai 9.2 saatu uutetilavuus, ml

D on 6.2 kohdassa suoritettua laimennusta vastaava kerroin

M on menetelmien 9.1 tai 9.2 mukaisesti otetun näytteen massa grammoina

Laimennuskertoimen D laskeminen

Jos (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ja (a) ovat osanäytteet ja (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) ja (100) ovat niiden vastaavien laimennosten tilavuudet millilitroina, laimennuskerroin D on:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Menetelmä 9.9

MANGAANIN MÄÄRITYS LANNOITEUUTTEISTA

ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRINEN MENETELMÄ

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa kuvataan menetelmä, jolla määritetään mangaani lannoiteuutteista.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan menetelmillä 9.1 ja 9.2 näytteistä valmistettuihin lannoiteuutteisiin, joiden hivenaineen kokonaispitoisuus (mangaani) ja/tai vesiliukoisen hivenaineen pitoisuus (mangaani) on ilmoitettava direktiivin 89/530/ETY mukaisesti.

3 PERIAATE

Uutteiden käsittelyn ja sopivan laimentamisen jälkeen mangaani määritetään atomiabsorptiospektrometrillä.

4 REAGENSSIT

4.1 Suolahappoliuos, noin 6 M

Katso menetelmä 9.4, 4.1 kohta.

4.2 Suolahappoliuos, noin 0,5 M

Katso menetelmä 9.4, 4.2 kohta.

4.3 Lantaanisuolaliuokset, 10 g La litrassa

Katso menetelmä 9.4, 4.3 kohta.

4.4 Mangaanistandardiliuos

4.4.1 Mangaanikantaliuos, 1 000 µg/ml

Liuotetaan 250 ml:n dekantterilasissa 1 g mangaania punnittuna 0,1 mg:n tarkkuudella 25 ml:aan 6 M suolahappoa (4.1). Kuumennetaan sähkölevyllä, kunnes mangaani on liuennut täysin. Annetaan jäähtyä ja siirretään kvantitatiivisesti 1 000 ml:n mittapulloon. Täytetään vedellä. Sekoitetaan.

4.4.2 Mangaanityöliuos, 100 µg/ml

Laimennetaan 20 ml kantaliuosta (4.4.1) 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2) 200 ml:n mittapullossa.. Täytetään 200 ml:ksi 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan.

5 VÄLINEISTÖ

Atomiabsorptiospektrometri: katso menetelmä 9.4, 5 kohta. Laitteen on oltava varustettu mangaanille tyypillisen säteilyn lähteellä (279, 6 nm).

6 MÄÄRITETTÄVÄN LIUOKSEN VALMISTAMINEN

6.1 Mangaanin liuottaminen

Katso menetelmät 9.1 ja/tai 9.2 ja tarvittaessa 9.3.

6.2 Koeliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 6.2 kohta. Koeliuoksen on sisällettävä 10 % (v/v) lantaanisuolaliuosta (4.3).

7 MENETTELY

7.1 Nollaliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.1 kohta. Nollaliuoksen on sisällettävä 10 % (v/v) 6.2 kohdassa käytettyä lantaanis uolaliuosta.

7.2 Kalibrointiliuosten valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.2 kohta.

Valmistetaan mangaanin optimaaliselle 0–5 µg/ml määritysvälille 100 ml:n mittapulloihin liuossarja, joka sisältää 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ja 5 ml työliuosta (4.4.2). Tarvittaessa säädetään suolahappokonsentraatio mahdollisimman lähelle koeliuoksen konsentraatiota. Lisätään 10 ml 6.2 kohdassa käytettyä lantaanisuolaliuosta. Täytetään 100 ml:ksi 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan. Nämä liuokset sisältävät mangaania 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ja 5 µg/ml.

7.3 Mittaukset

Katso menetelmä 9.4, 7.3 kohta. Säädetään spektrometri (5) aallonpituudella 279,6 nm tehtäviä mittauksia varten.

8 TULOSTEN ILMOITTAMINEN

Katso menetelmä 9.4, 8 kohta.

Mangaanipitoisuus prosentteina lannoitteesta on:

$$Mn\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Jos käytetään menetelmää 9.3:

$$Mn\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

jossa

Mn on prosentteina ilmoitettu mangaanimäärä lannoitteesta

xs on koeliuoksen (6.2) konsentraatio, µg/ml

xb on nollaliuoksen (7.1) konsentraatio, µg/ml

V on menetelmällä 9.1 tai 9.2 saatu uutetilavuus, ml

D on 6.2 kohdassa suoritettua laimennusta vastaava kerroin

M on menetelmien 9.1 tai 9.2 mukaisesti otetun näytteen massa grammoina

Laimennuskertoimen D laskeminen

Jos (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ja (a) ovat osanäytteet ja (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) ja (100) ovat niiden vastaavien laimennosten tilavuudet millilitroina, laimennuskerroin D on:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Menetelmä 9.10

MOLYBDEENIN MÄÄRITYS LANNOITEUUTTEISTA

SPEKTROFOTOMETRINEN MENETELMÄ AMMONIUMTIOSYANAATIN KOMPLEKSILLE

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa kuvataan menetelmä, jolla määritetään molybdeeni lannoiteuutteista.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan menetelmillä 9.1 ja 9.2 näytteistä valmistettuihin lannoiteuutteisiin, joiden hivenaineen kokonaispitoisuus (molybdeeni) ja/tai vesiliukoisen hivenaineen pitoisuus (molybdeeni) on ilmoitettava direktiivin 89/530/ETY mukaisesti.

3 PERIAATE

Happamassa liuoksessa molybdeeni (V) muodostaa SCN^- -ionien kanssa $[MoO(SCN)_5]^{-2}$-kompleksin. Molybdeenikompleksi uutetaan n-butyyliasetaatilla. Häiritsevät ionit, kuten rauta, pysyvät vesifaasissa. Määritetään kelta-oranssiväri spektrofotometrillä 470 nm:ssä.

4 REAGENSSIT

4.1 Laimennettu suolahappoliuos, noin 6 M

Katso menetelmä 9.4, 4.1 kohta.

4.2 Kupariliuos 1,5 M suolahapossa, kuparia 70 mg/l

Liuotetaan 1 000 ml:n mittapullossa 275 mg kuparisulfaattia ($CuSO_4$ $5H_2O$) punnittuna 0,1 mg:n tarkkuudella 250 ml:aan 6 M suolahappoliuosta (4.1). Täytetään 1 000 ml:ksi vedellä ja sekoitetaan.

4.3 Askorbiinihappoliuos, 50 g/l

Liuotetaan 50 g askorbiinihappoa ($C_6H_8O_6$) veteen 1 000 ml:n mittapullossa. Täytetään 1 000 ml:ksi vedellä, sekoitetaan ja säilytetään kylmäkaapissa.

4.4 n-butyyliasetaatti

4.5 Ammoniumtiosyanaattiliuos, 0,2 M

Liuotetaan 15,224 g NH_4SCN:aa veteen 1 000 ml:n mittapullossa. Täytetään 1 000 ml:ksi vedellä, sekoitetaan ja säilytetään värillisessä pullossa.

4.6 Tina(II)kloridiliuos 50 g/l 2 M suolahapossa

Liuoksen on oltava täysin kirkas ja se on valmistettava juuri ennen käyttöä. Käytetään hyvin puhdasta tina(II)kloridia, sillä muuten liuos ei ole kirkas.

Valmistettaessa 100 ml liuosta liuotetaan 5 g tina(II)kloridia ($SnCl_2 2H_2O$) 35 ml:aan 6 M suolahappoliuosta (4.1). Lisätään 10 ml kupariliuosta (4.2). Täytetään 100 ml:ksi vedellä ja sekoitetaan.

4.7 Molybdeenistandardiliuokset

4.7.1 Molybdeenikantaliuos, 500 µg/ml

Liuotetaan 1 000 ml:n mittapullossa 0,920 g ammoniummolybdeeniä $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}4H_2O]$ punnittuna 0,1 mg:n tarkkuudella 6 M suolahappoon (4.1). Täytetään 1 000 ml:ksi tällä samalla liuoksella ja sekoitetaan.

4.7.2 Molybdeenivälilіuos, 25 µg/ml

Mitataan 500 ml:n mittapulloon 25 ml kantaliuosta (4.7.1). Täytetään 500 ml:ksi 6 M suolahapolla (4.1) ja sekoitetaan.

4.7.3 Molybdeenityöliuos, 2,5 µg/ml

Mitataan 100 ml:n mittapulloon 10 ml väliliuosta (4.7.2). Täytetään 100 ml:ksi 6 M suolahapolla (4.1) ja sekoitetaan.

5 VÄLINEISTÖ

5.1 Spektrofotometri, joka on säädetty 470 nm:iin ja varustettu optiselta pituudeltaan 20 mm olevilla kyveteillä.

5.2 200 tai 250 ml:n erotussuppilo

6 MÄÄRITETTÄVÄN LIUOKSEN VALMISTAMINEN

6.1 Molybdeenin liuottaminen

Katso menetelmät 9.1 ja/tai 9.2 ja tarvittaessa 9.3.

6.2 Koeliuoksen valmistaminen

Laimennetaan uutteesta osanäyte (6.1) 6 M suolahappoliuoksella (4.1) siten, että saadaan mittaukseen sopiva molybdeenikonsentraatio. D on laimennuskerroin.

Otetaan viimeisestä laimennusliuoksesta osanäyte (a), joka sisältää 1–12 µg molybdeeniä ja pannaan se erotussuppiloon (5.2). Täytetään 50 ml:ksi 6 M suolahappoliuoksella (4.1).

7 MENETTELY

7.1 Nollaliuoksen valmistaminen

Valmistetaan nollaliuos toistaen koko menettely uuttamisesta alkaen ilman lannoitenäytettä.

7.2 Kalibrointiliuosten valmistaminen

Valmistetaan vähintään kuuden pitoisuudeltaan kasvavan kalibrointiliuoksen sarja, joka pysyy laitteen optimaalisella mittausalueella.

Valmistetaan molybdeenin 0–12,5 µg/ml määritysvälille liuossarja pipetoimalla erotussuppiloihin (5.2) 0, 1, 2, 3, 4 ja 5 ml työliuosta (4.7.3). Täytetään 50 ml:ksi 6 M suolahapolla (4.1). Suppilot sisältävät molybdeeniä vastaavasti 0, 2,5, 5,0, 7,5, 10 ja 12,5 µg/ml.

7.3 Kompleksin muodostaminen ja erottaminen

Lisätään kuhunkin suppiloon (6.2, 7.1 ja 7.2) seuraavassa järjestyksessä:

— 10 ml kupariliuosta (4.2),

— 20 ml askorbiinihappoliuosta (4.3).

Sekoitetaan ja odotetaan 2–3 minuuttia. Tämän jälkeen lisätään:

— tarkkuuspipetillä 10 ml n-butyyliasetaattia (4.4),

— 20 ml tiosyanaattiliuosta (4.5).

Ravistellaan 1 minuutin ajan kompleksin uuttamiseksi orgaaniseen faasiin, annetaan dekantoitua; kahden faasin erottumisen jälkeen erotetaan vesifaasi ja hylätään se. Tämän jälkeen pestään orgaaninen faasi 10 ml:lla tina(II)kloridiliuosta (4.6).

Ravistellaan 1 minuutin ajan. Annetaan dekantoitua ja erotetaan vesifaasi. Kerätään orgaaninen faasi koeputkeen. Tämä mahdollistaa vesitippojen keräämisen suspensiossa.

7.4 Mittaukset

Mitataan liuosten (7.3) absorbanssit 470 nm:n aallonpituudella käyttäen vertailuliuoksena 0 µg/ml sisältävää molybdeeniliuosta (7.2).

8 TULOSTEN ILMOITTAMINEN

Kalibrointikäyrä piirretään abskissana kalibrointiliuosten (7.2) molybdeenimassoja, µg, ja ordinaattana vastaavat spektrofotometrin antamat absorbanssien (7.4) arvot.

Määritetään kalibrointikäyrältä koeliuoksen (6.2) ja nollaliuoksen (7.1) molybdeenimassat. Näitä massoja merkitään vastaavasti (xs) ja (xb).

Molybdeenipitoisuus prosentteina lannoitteesta on:

$$Mo\ \% = [(x_s - x_b) \times V/a \times D] / (M \times 10^4)$$

Jos käytetään menetelmää 9.3:

$$Mo\ \% = [(x_s - x_b) \times V/a \times 2D] / (M \times 10^4)$$

jossa

Mo on prosentteina ilmoitettu molybdeenimäärä lannoitteesta

a on viimeisestä laimennusliuoksesta (6.2) otetun osanäytteen tilavuus, ml

x_s on koeliuoksen (6.2) molybdeenimassa, µg

x_b on koe-erän (6.2) tilavuutta (a) vastaava nollaliuoksen (7.1) molybdeenimassa, µg

V on menetelmällä 9.1 tai 9.2 saatu uutetilavuus, ml

D on 6.2 kohdassa suoritettua laimennusta vastaava kerroin

M on menetelmien 9.1 tai 9.2 mukaisesti otetun näytteen massa grammoina

Laimennuskertoimen D laskeminen

Jos (a1), (a2) ovat peräkkäiset osanäytteet ja (v1), (v2) ovat niiden vastaavien laimennosten tilavuudet millilitroina, laimennuskerroin D on:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2)$$

Menetelmä 9.11

SINKIN MÄÄRITYS LANNOITEUUTTEISTA

ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRINEN MENETELMÄ

1 TAVOITE

Tässä asiakirjassa kuvataan menetelmä, jolla määritetään sinkki lannoiteuutteista.

2 SOVELTAMISALA

Tätä menetelmää sovelletaan menetelmillä 9.1 ja 9.2 näytteistä valmistettuihin lannoiteuutteisiin, joiden hivenaineen kokonaispitoisuus (sinkki) ja/tai vesiliukoisen hivenaineen pitoisuus (sinkki) on ilmoitettava direktiivin 89/530/ETY mukaisesti.

3 PERIAATE

Uutteiden käsittelyn ja sopivan laimentamisen jälkeen sinkki määritetään atomiabsorptiospektrometrillä.

4 REAGENSSIT

4.1 Suolahappoliuos, noin 6 M

Katso menetelmä 9.4, 4.1 kohta.

4.2 Suolahappoliuos, noin 0,5 M

Katso menetelmä 9.4, 4.2 kohta.

4.3 Lantaanisuolaliuokset, 10 g La litrassa

Katso menetelmä 9.4, 4.3 kohta,

4.4 Sinkkistandardiliuos

4.4.1 Sinkkikantaliuos, 1 000 µg/ml

Liuotetaan 1 000 ml:n mittapullossa 1 g sinkkipölyä tai sinkkihiutaleita punnittuna 0,1 mg:n tarkkuudella 25 ml:aan 6 M suolahappoa (4.1). Täydellisen liukenemisen jälkeen täytetään 1 000 ml:ksi vedellä. Sekoitetaan.

4.4.2 Sinkkityöliuos, 100 µg/ml

Laimennetaan 20 ml kantaliuosta (4.4.1) 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2) 200 ml:n mittapullossa. Täytetään 200 ml:ksi 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan.

5 VÄLINEISTÖ

Atomiabsorptiospektrometri: katso menetelmä 9.4, 5 kohta. Laitteen on oltava varustettu sinkille tyypillisen säteilyn lähteellä (213,8 nm). Laitteessa on oltava taustakorjain.

6 MÄÄRITETTÄVÄN LIUOKSEN VALMISTAMINEN

6.1 Sinkin liuottaminen

Katso menetelmät 9.1 ja/tai 9.2 ja tarvittaessa 9.3.

6.2 Koeliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 6.2 kohta. Koeliuoksen on sisällettävä 10 % (v/v) lantaanisuolaliuosta.

7 MENETTELY

7.1 Nollaliuoksen valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.1 kohta. Nollaliuoksen on sisällettävä 10 % (v/v) 6.2 kohdassa käytettyä lantaanis uolaliuosta.

7.2 Kalibrointiliuosten valmistaminen

Katso menetelmä 9.4, 7.2 kohta.

Valmistetaan sinkin optimaaliselle 0–5 µg/ml määritysvälille 100 ml:n mittapulloihin liuossarja, joka sisältää 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ja 5 ml työliuosta (4.4.2). Tarvittaessa säädetään suolahappokonsentraatio mahdollisimman lähelle koeliuoksen konsentraatiota. Lisätään jokaiseen pulloon 10 ml 6.2 kohdassa käytettyä lantaanis uolaliuosta. Täytetään 100 ml:ksi 0,5 M suolahappoliuoksella (4.2). Sekoitetaan.

Nämä liuokset sisältävät sinkkiä 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ja 5 µg/ml.

7.3 Mittaukset

Katso menetelmä 9.4, 7.3 kohta. Säädetään spektrometri (5) aallonpituudella 213,8 nm tehtäviä mittauksia varten.

8 TULOSTEN ILMOITTAMINEN

Katso menetelmä 9.4, 8 kohta.

Sinkkipitoisuus prosentteina lannoitteesta on:

$$Zn\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Jos käytetään menetelmää 9.3:

$$Zn\ \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

jossa

Zn on prosentteina ilmoitettu sinkkimäärä lannoitteesta

x_s on koeliuoksen (6.2) konsentraatio, µg/ml

x_b on nollaliuoksen (7.1) konsentraatio, µg/ml

V on menetelmällä 9.1 tai 9.2 saatu uutetilavuus, ml

D on 6.2 kohdassa suoritettua laimennusta vastaava kerroin

M on menetelmien 9.1 tai 9.2 mukaisesti otetun näytteen massa grammoina

Laimennuskertoimen D laskeminen

Jos (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ja (a) ovat osanäytteet ja (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) ja (100) ovat niiden vastaavien laimennosten tilavuudet millilitroina, laimennuskerroin D on:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)"$$