II

(Nicht veröffentlichungsbedürftige Rechtsakte)

KOMMISSION

RICHTLINIE 93/1/EWG DER KOMMISSION

vom 21. Januar 1993

zur Änderung der Richtlinie 77/535/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Probenahmen und Analysemethoden von Düngemitteln

(Analysemethoden für Spurennährstoffe)

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft,

gestützt auf die Richtlinie 76/116/EWG des Rates vom 18. Dezember 1975 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Düngemittel [1], zuletzt geändert durch die Richtlinie 89/530/EWG [2], insbesondere auf Artikel 9 Absatz 2,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Artikel 8a des Vertrages legt einen Raum ohne Binnengrenzen fest, in dem der freie Verkehr von Waren, Personen, Dienstleistungen und Kapital gewährleistet sein muß.

Die Richtlinie 89/530/EWG ergänzt und ändert die Richtlinie 76/116/EWG hinsichtlich der Spurennährstoffe Bor, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink in Düngemitteln.

Die Richtlinie 77/535/EWG der Kommission [3], zuletzt geändert durch die Richtlinie 89/519/EWG [4], sieht amtliche Kontrollen von EG-Düngemitteln vor zur Feststellung, ob die aufgrund der Gemeinschaftsvorschriften festgelegten Anforderungen hinsichtlich der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Düngemittel erfüllt sind. Diese Richtlinie ist dahin gehend zu ergänzen, daß die von der Richtlinie 89/530/EWG erfaßten Düngemittel ebenfalls amtlich geprüft werden können.

Unter Berücksichtigung des Geltungsbereichs und der Auswirkungen dieser Richtlinie sind die geplanten Gemeinschaftsmaßnahmen zur Verwirklichung der Zielvorhaben nicht nur notwendig, sondern unerläßlich. Diese Ziele können die Mitgliedstaaten nicht alleine erreichen. Außerdem ist ihre Verwirklichung auf Gemeinschaftsebene schon in der Richtlinie 76/116/EWG vorgesehen.

Die in dieser Richtlinie vorgesehenen Maßnahmen entsprechen der Stellungnahme des Ausschusses für die Anpassung der Richtlinien zur Beseitigung der technischen Handelshemmnisse bei Düngemitteln an den technischen Fortschritt —

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN:

Artikel 1

Die im Anhang aufgeführten Methoden werden in den Anhang II der Richtlinie 77/535/EWG aufgenommen.

Diese Methoden gelten für die Bestimmung jedes Spurennährstoffs in EWG-Düngemitteln mit einem angegebenen Gehalt ≤ 10 %.

Artikel 2

(1) Die Mitgliedstaaten setzen die erforderlichen Vorschriften in Kraft, um dieser Richtlinie bis zum 31. Dezember 1993 nachzukommen. Sie setzen die Kommission unverzüglich davon in Kenntnis.

Wenn die Mitgliedstaaten diese Vorschriften erlassen, nehmen sie in diesen selbst oder bei der amtlichen Veröffentlichung auf diese Richtlinie Bezug.

[1] ABl. Nr. L 24 vom 30. 1. 1976, S. 21.
[2] ABl. Nr. L 281 vom 30. 9. 1989, S. 116.
[3] ABl. Nr. L 213 vom 22. 8. 1977, S. 1.
[4] ABl. Nr. L 265 vom 12. 9. 1989, S. 30.

(2) Die Mitgliedstaaten teilen der Kommission den Wortlaut der innerstaatlichen Rechtsvorschriften mit, die sie auf dem unter diese Richtlinie fallenden Gebiet erlassen.

Artikel 3

Diese Richtlinie ist an alle Mitgliedstaaten gerichtet.

Brüssel, den 21. Januar 1993

Für die Kommission

Martin BANGEMANN

Mitglied der Kommission

ANHANG

„Methoden 9

Spurennährstoffe

Methode 9.1

EXTRAKTION VON GESAMTSPURENNÄHRSTOFFEN

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt die Methode zur Extraktion folgender Spurennährstoffe fest : Gesamt-Bor, Gesamt-Kobalt, Gesamt-Kupfer, Gesamt-Eisen, Gesamt-Mangan, Gesamt-Molybdän und Gesamt-Zink. Ziel ist es dabei ein Minimum von Extraktionen durchzuführen, damit möglichst aus ein und demselben Extrakt die Bestimmung des Gesamtgehalts jedes einzelnen der Spurennährstoffe erfolgen kann.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Richtlinie 89/530/EWG des Rates (1) die Angabe des Gesamtgehalts eines oder mehrerer der folgenden Spurennährstoffe vorschreibt : Bor, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink. Sie ist anzuwenden auf die Bestimmung jedes Spurennährstoffs, dessen Gehalt mit kleiner oder gleich 10 % angegeben wird.

3. PRINZIP

Lösen einer Probe in verdünnter, kochender Salzsäure.

Anmerkung : Die Extraktion erfolgt empirisch und kann je nach Erzeugnis und den übrigen Bestandteilen eines Düngemittels mehr oder weniger vollständig sein. Besonders bei bestimmten Manganoxiden kann die extrahierte Menge an Mangan deutlich niedriger sein als die Gesamtmenge, welche in dem Produkt enthalten ist. Es obliegt dem Düngemittelhersteller dafür zu sorgen, daß der angegebene Gehalt tatsächlich der Menge entspricht, die unter den gegebenen methodischen Bedingungen in Lösung gebracht werden kann.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

1 Volumenteil Salzsäure (HCl, ρ = 1,18 g/ml) mit 1 Volumenteil Wasser mischen.

4.2. Konzentrierte Ammoniaklösung (NH_4OH, ρ = 0,9 g/ml)

5. GERÄTE

Elektrische Heizplatte mit regulierbarer Temperatureinstellung

Anmerkung : Keine Geräte aus Borosilikatglas verwenden, wenn in einem Extrakt die Bestimmung von Bor vorgesehen ist. Geeignet sind bei dieser Extraktion durch Kochen Geräte aus Teflon oder Quarz. Bei Verwendung borhaltiger Detergenzien zum Reinigen der Laborgeräte müssen diese sehr sorgfältig nachgespült werden.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1 der Richtlinie 77/535/EWG der Kommission (ABl. Nr. L 213 vom 22. 8. 1977, S. 1).

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probemenge

Je nach dem angegebenen Nährstoffgehalt des Produktes 2 bis 10 g Düngemittel abwiegen. Zur Herstellung einer Endlösung, welche nach entsprechender Verdünnung in den Meßbereich der jeweiligen Methode fällt, ist folgende Tabelle anzuwenden. Die Proben sind auf 1 mg genau abzuwiegen.

Angegebener Gehalt des Spurennährstoffes im Düngemittel (%)	< 0,01	0,01 bis < 5	5-10
Probemenge (g)	10	5	2
Masse des Spurennährstoffes in der Probemenge (mg)	1	0,5-250	100-200
Volumen des Extraktes V (ml)	250	500	500
Konzentration des Spurennährstoffes im Extrakt (mg/l)	4	1-500	200-400

Die Proben werden in 250-ml-Bechergläser eingewogen.

(1) ABl. Nr. L 281 vom 30. 9. 1989, S. 116.

7.2. Probelösung

Die eingewogene Probe zuerst mit Wasser leicht anfeuchten. Vorsichtig zunächst in kleinen Teilmengen 10 ml der verdünnten Salzsäure (4.1) je Gramm der eingesetzten Düngemittelprobe und anschließend 50 ml Wasser zufügen. Bechergläser mit einem Uhrglas abdecken. Mischen. Auf der Heizplatte zum Kochen bringen und 30 Minuten kochen lassen. Abkühlen lassen, dabei von Zeit zu Zeit umrühren. Die Lösung quantitativ in einen 250- oder 500-ml-Meßkolben (siehe Tabelle) umfüllen. Mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Mischen. Durch ein trockenes Filter in ein sauberes, trockenes Gefäß abfiltrieren. Die ersten Anteile des Filtrates verwerfen. Das Filtrat muß vollkommen klar sein.

Es wird empfohlen, die Bestimmungen in aliquoten Teilen des klaren Filtrates unverzüglich durchzuführen. Ist dies nicht möglich, sind die Auffanggefäße zu verschließen.

Anmerkung: Extrakte, in welchen der Borgehalt zu bestimmen ist, müssen durch Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung (4.2) auf einen pH-Wert zwischen 4 und 6 eingestellt werden.

8. BESTIMMUNGEN

Die Bestimmung jedes Spurennährstoffes ist anhand eines aliquoten Teiles durchzuführen, so wie es in jeder Methode spezifisch angezeigt ist.

Gegebenenfalls sind organische Chelat- oder Komplexbildner aus einem aliquoten Teil der Extraktionslösung nach Methode 9.3 zu entfernen. Im Fall einer Bestimmung durch Atomabsorptionsspektrometrie ist in der Regel eine solche Maßnahme nicht erforderlich.

Methode 9.2

EXTRAKTION VON WASSERLÖSLICHEN SPURENNÄHRSTOFFEN

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt die Methode zur Extraktion folgender in Wasser löslicher Spurennährstoffe fest: Bor, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink. Ziel ist es dabei ein Minimum an Extraktionen durchzuführen, damit möglichst aus ein und demselben Extrakt die Bestimmung des Gehaltes jedes einzelnen Spurennährstoffes erfolgen kann.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des wasserlöslichen Gehaltes eines oder mehrerer der folgenden Spurennährstoffe vorschreibt: Bor, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink. Sie ist anzuwenden auf die Bestimmung jedes Spurennährstoffs, dessen Gehalt mit kleiner oder gleich 10 % angegeben wird.

3. PRINZIP

Lösen der Spurennährstoffe durch Behandeln einer Düngemittelprobe mit Wasser bei 20 ± 2 °C.

Anmerkung: Die Extraktion erfolgt empirisch und kann mehr oder weniger vollständig sein.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

1 Volumenteil Salzsäure (HCl, ρ = 1,18 g/ml) mit 1 Volumenteil Wasser mischen.

5. GERÄTE

5.1. Mechanischer Rotationsschüttelapparat mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute

5.2. pH-Meter

Anmerkung: Keine Geräte aus Borosilikatglas verwenden, wenn in einem Extrakt die Bestimmung von Bor vorgesehen ist. In diesem Fall sind Geräte aus Teflon oder Quarz geeignet. Bei Verwendung borhaltiger Detergenzien zum Reinigen der Laborgeräte müssen diese sehr sorgfältig nachgespült weden.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1 der Richtlinie 77/535/EWG der Kommission (ABl. Nr. L 213 vom 22. 8. 1977, S. 1).

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probemenge

Je nach dem angegebenen Nährstoffgehalt des Produktes 2 bis 10 g Düngemittel abwiegen. Zur Herstellung einer Endlösung, welche nach entsprechender Verdünnung in den Meßbereich der jeweiligen Methode fällt, ist folgende Tabelle anzuwenden. Die Proben sind auf 1 mg genau abzuwiegen.

Angegebener Gehalt des Spurennährstoffes im Düngemittel (%)	< 0,01	0,01 bis < 5	5-10
Probemenge (g)	10	5	2
Masse des Spurennährstoffes in der Probemenge (mg)	1	0,5-250	100-200
Volumen des Extraktes V (ml)	250	500	500
Konzentration des Spurennährstoffes im Extrakt (mg/l)	4	1-500	200-400

Die Proben werden in 250- bzw. 500-ml-Meßkolben eingewogen (siehe Tabelle).

7.2. Probelösung

Bei Verwendung eines 250-ml-Kolbens 200 ml Wasser, bei Verwendung eines 500-ml-Kolbens 400 ml Wasser zufügen.
Den Kolben gut verschließen. Durch kräftiges Umschütteln per Hand die Probe gut dispergieren.
Den Kolben in den Schüttelapparat (5.1) einspannen und 30 Minuten rotieren lassen.
Den Kolben mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

7.3. Meßlösung

Unverzüglich durch ein trockenes Filter in ein sauberes, trockenes Gefäß abfiltrieren. Das Gefäß verschließen. Die Bestimmung(en) unmittelbar nach der Filtration durchführen.

Anmerkung: Wird das Filtrat mit der Zeit trübe, die Extraktion in einem Meßkolben mit einem Volumen V_e gemäß 7.1 und 7.2 wiederholen.

Abfiltrieren in einem Meßkolben mit einem Volumen W, der vorher getrocknet wurde und in den dann 5,00 ml verdünnter Salzsäure (4.1) vorgelegt worden sind. Genau in dem Augenblick, in welchem die Marke des Meßkolbens erreicht wird, die Filtration abbrechen. Mischen.

Unter diesen Bedingungen gilt für den Wert von V bei Berechnung der Ergebnisse

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

Bei der Berechnung der Ergebnisse sind von diesem Wert V die Verdünnungen abhängig.

8. BESTIMMUNGEN

Die Bestimmung jedes Spurennährstoffes ist anhand eines aliquoten Teiles durchzuführen, so wie es in jeder Methode spezifisch angezeigt ist.

Gegebenenfalls sind organische Chelat- oder Komplexbildner aus einem aliquoten Teil der Extraktionslösung nach Methode 9.3 zu entfernen. Im Fall einer Bestimmung durch Atomabsorptionsspektrometrie ist in der Regel eine solche Maßnahme nicht erforderlich.

Methode 9.3

BESEITIGUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN AUS DEN EXTRAKTEN VON DÜNGEMITTELN

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Entfernung von organischen Verbindungen aus Düngemittelextrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, welche nach Methode 9.1 bzw. 9.2 extrahiert werden und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe von Gesamt- oder wasserlöslichen Gehalten an einem oder mehreren Spurennährstoffen vorgeschrieben ist.

Anmerkung: Durch die Anwesenheit geringer Mengen organischer Substanz werden in der Regel atomabsorpsionsspektrometrische Bestimmungsverfahren nicht beeinflußt.

3. PRINZIP

Im aliquoten Teil eines Extraktes vorhandene organische Verbindungen werden mittels Wasserstoffperoxid oxydiert.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M

1 Volumenteil Salzsäure (HCl, Rho = 1,18 g/ml) mit 20 Volumenteilen Wasser mischen.

4.2. Wasserstoffperoxidlösung (30 % H_2O_2, Rho = 1,11), frei von Spurennährstoffen

5. GERÄTE

Elektrische Heizplatte mit regulierbarer Temperatureinstellung

6. DURCHFÜHRUNG

25 ml der nach Methode 9.1 oder 9.2 hergestellten Extraktionslösung entnehmen und in ein 100-ml-Becherglas (u. U. auch in ein 250-ml-Becherglas) geben. Im Fall von Methode 9.2 5 ml der verdünnten Salzsäure (4.1) zufügen. Daraufhin 5 ml der Wasserstoffperoxidlösung (4.2) zugeben. Mit einem Uhrglas abdecken. Etwa eine Stunde bei Raumtemperatur wirken lassen. Anschließend langsam zum Kochen bringen. Eine halbe Stunde kochen lassen. Falls erforderlich, der Lösung, sobald sie abgekühlt ist, weitere 5 ml der Wasserstoffperoxidlösung beigeben. Überschüssiges Wasserstoffperoxid durch Kochen entfernen. Abkühlen lassen. Quantitativ in einen 50-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Gegebenenfalls filtrieren.

Diesem Verdünnungsschritt ist bei Entnahme aliquoter Teile sowie bei der Berechnung der Nährstoffgehalte des Düngemittels Rechnung zu tragen.

Methode 9.4

BESTIMMUNG VON SPURENNÄHRSTOFFEN IN EXTRAKTEN VON DÜNGEMITTELN DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

(ALLGEMEINES VERFAHREN)

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument beschreibt die allgemeine Verfahrensweise zur Bestimmung gewisser Spurennährstoffe in den Extrakten von Düngemitteln durch Atomabsorptionsspektrometrie.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, welche nach Methode 9.1 bzw. 9.2 extrahiert werden und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe von Gesamtgehalten oder wasserlöslichen Gehalten an einem oder mehreren Spurennährstoffen vorgeschrieben ist.

Eine genaue Beschreibung verfahrenstechnischer Anpassungen für die verschiedenen Spurennährstoffe erfolgt bei den entsprechenden Analysemethoden.

Anmerkung: Durch die Anwesenheit geringer Mengen organischer Substanz werden in der Regel atomabsorpsionssspektrometrische Bestimmungsverfahren nicht beeinflußt.

3. PRINZIP

Nach einer eventuellen Behandlung zur Verminderung störender Einflüsse oder zur Beseitigung störender Stoffe wird der Düngemittelextrakt so verdünnt, daß die Konzentration des zu bestimmenden Spurennährstoffes bei der maßgeblichen Wellenlänge im optimalen Meßbereich des Spektrometers liegt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

1 Volumenteil Salzsäure (HCl, Rho = 1,18 g/ml) mit 1 Volumenteil Wasser mischen.

4.2. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M

1 Volumenteil Salzsäure (HCl, Rho = 1,18 g/ml) mir 20 Volumenteilen Wasser mischen.

4.3. Lanthansalzlösung mit 10 g La pro Liter

Dieses Reagenz wird verwendet zur Bestimmung von Kobalt, Eisen, Mangan und Zink. Es kann folgendermaßen hergestellt werden :

a) durch Lösen von Lanthanoxid in Salzsäure oder

Zu a) : In einem 1 000-ml-Meßkolben 11,73 g Lanthanoxid (La_2O_3) in 150 ml Wasser suspendieren. Anschließend 120 ml der 6 M Salzsäure (4.1) zufügen. Nach dem Auflösen mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Diese Lösung ist etwa 0,5 M an Salzsäure.

b) aus Lanthanchlorid, -nitrat oder -sulfat.

Zu b) : In einem 1 000-ml-Meßkolben 26,7 g Lanthan(III)chlorid-Heptahydrat ($LaCl_3 \times 7H_2O$) oder 31,2 g Lanthan(III)nitrat-Hexahydrat [$La(NO_3)_3 \times 6H_2O$] oder 26,2 g Lanthan(III)sulfat-Nonahydrat [$La_2(SO_4)_3 \times 9H_2O$] in 150 ml Wasser auflösen. Anschließend 85 ml der 6 M Salzsäure (4.1) zufügen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Diese Lösung ist etwa 0,5 an Salzsäure.

4.4 Eichlösungen

Zu ihrer Herstellung siehe unter der jeweiligen Methode für die Bestimmung des entsprechenden Spurennährstoffes. Vgl. auch Abschnitt (7.2).

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrometer, ausgestattet mit einer für den jeweils zu bestimmenden Spurennährstoff charakteristischen Strahlungsquelle

Die Bedienungsperson hat sich an die Gebrauchsanweisungen des Herstellers zu halten. Sie muß im Umgang mit dem Gerät vertraut sein.

Durch das Gerät muß, sofern erforderlich, eine Untergrundkompensation möglich sein (Co und Zn).

Ist bei einer Methode nichts anderes aufgegeben, werden als Gase Luft und Acetylen verwendet.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Herstellung der Lösungen zur Bestimmung der Spurenelemente

Siehe Methode 9.1 und/oder 9.2 und gegebenenfalls 9.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Einen aliquoten Teil des nach Methode 9.1, 9.2 oder 9.3 gewonnenen Extraktes mit Wasser und/oder Salzsäure (4.1 oder 4.2) so verdünnen, daß in der endgültigen Meßlösung des zu bestimmenden Spurennährstoffes eine Konzentration erreicht wird, die dem Bereich der Eichlösungen (7.2) entspricht. Dabei soll dann auch die Konzentration an Salzsäure wenigstens 0,5 M sein und 2,5 M nicht überschreiten.

Um dies zu erreichen können ein oder mehrere Verdünnungsschritte erforderlich sein.

Einen aliquoten Teil mit einem Volumen von a [ml] der durch Verdünnen erhaltenen Endlösung in einen 100-ml-Meßkolben geben. Zur Bestimmung von Kobalt, Eisen, Mangan und Zink 10 ml der Lanthansalzlösung (4.3) zufügen. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen. Diese Lösung stellt die Meßlösung dar. D bedeutet den Verdünnungsfaktor.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Beginnend beim Extraktionsverfahren eine Meßlösung herstellen, wobei lediglich die Düngemittelprobe weggelassen wird.

7.2. Herstellung der Meßlösungen zur Ermittlung der Eichkurve

Ausgehend von einer Arbeitslösung, die nach der für jeden Spurennährstoff beschriebenen Methode hergestellt wird, in 100-ml-Meßkolben eine Reihe von mindestens 5 Eichlösungen mit steigender Konzentration herstellen, die dem optimalen Meßbereich des Spektrometers entsprechen.

Gegebenenfalls die Salzsäurekonzentration soweit wie möglich derjenigen der verdünnten Probelösung (6.2) angleichen. Zur Bestimmung von Kobalt, Eisen, Mangan und Zink 10 ml der Lanthansalzlösung (4.3) zufügen, die nach Absatz (6.2) verwendet wird. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.

7.3. Messungen

Das Spektrometer (5) auf die Wellenlänge einstellen, die jeweils in der für den entsprechenden Spurennährstoff beschriebenen Methode angegeben ist.

Nacheinander in dreifacher Wiederholung die atomare Absorption der Eichlösungen (7.2), der Probelösung (6.2) und der Blindprobelösung (7.1) messen und die jeweiligen Ergebnisse notieren. Zwischen jedem Meßvorgang ist das Meßgerät mit destilliertem Wasser gründlich durchzuspülen.

Die Eichkurve erstellen, indem auf der Ordinate der Mittelwert der Ergebnisse für die Eichlösungen (7.2) und auf der Abszisse die entsprechende Konzentration des betreffenden Spurennährstoffes in µg/ml aufgetragen wird.

Aus der Eichkurve die Konzentration in µg/ml des jeweiligen Spurennährstoffes X_s in der Probelösung (6.2) sowie X_b in der Blindprobelösung (7.1) entnehmen.

8. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Der prozentuale Gehalt des Spurennährstoffes im Düngemittel E % ergibt sich aus:

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

Bei Anwendung der Methode 9.3 gilt:

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

Dabei bedeuten:

E = Menge des Spurennährstoffes im Düngemittel in %.

x_s = Konzentration des Spurennährstoffes in der Probelösung (6.2) in µg/ml.

x_b = Konzentration des Spurennährstoffes in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml.

V = Volumen des nach Methode 9.1 oder 9.2 hergestellten Düngemittelextraktes in ml.

D = Verdünnungsfaktor entsprechend der nach (6.2) vorgenommenen Verdünnungsschritte.

M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach 9.1 oder 9.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind (a1), (a2), (a3), . . ., ai und a die aliquoten Teile und (v1), (v2), (v3), . . ., (vi) und (100) die korrespondierenden Volumina der entsprechenden Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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

Methode 9.5

SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON BOR MIT AZOMETHIN-H IN EXTRAKTEN VON DÜNGEMITTELN

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Bor in Düngemittelextrakten.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, bei denen nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtborgehaltes und/oder des wasserlöslichen Borgehaltes vorgeschrieben ist und deren Extrakte nach Methode 9.1 und/oder 9.2 hergestellt worden sind.

3. PRINZIP

Borationen bilden mit Azomethin-H-Lösung einen gelben Komplex, dessen Konzentration bei 410 nm spektralphotometrisch bestimmt sind. Etwaige störende Ionen werden mit EDTA maskiert.

4. REAGENZIEN

4.1. EDTA-Pufferlösung

In einen 500-ml-Meßkolben mit 300 ml Wasser

— 75 g Ammoniumacetat (CH_3COONH_4),

— 10 g des Dinatriumsalzes der Ethylendiammintetraessigsäure ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \times 2H_2O$),

— 40 ml Essigsäure (CH_3COOH, ρ = 1,05 g/ml)

geben. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Der mittels Glaselektrode zu überprüfende pH-Wert der Lösung muß bei 4,8 ± 0,1 liegen.

4.2. Azomethin-H-Lösung

In einen 200-ml-Meßkolben :

— 10 ml der Pufferlösung (4.1),

— 400 mg Azomethin-H ($C_{17}H_{12}NNa0_8S_2$),

— 2 g Ascorbinsäure ($C_6H_8O_6$),

geben. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Keine größere Menge dieser Lösung herstellen ; sie bleibt nur wenige Tage stabil.

4.3. Bor-Eichlösungen

4.3.1. Bor-Stammlösung (100 µg/ml

In einen 1000-ml-Meßkolben 0,5719 g Borsäure (H_3BO_3) einwiegen. Mit Wasser auflösen und zur Marke auffüllen. Mischen. Die Lösung in ein Kunststoffgefäß umfüllen und im Kühlschrank aufbewahren.

4.3.2. Bor-Arbeitslösung (10 µg/ml)

50 ml der Stammlösung (4.3.1) in einen 500-ml-Meßkolben geben. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

5. GERÄTE

Spektralphotometer, einstellbar auf eine Wellenlänge von 410 nm und ausgestattet mit 10-mm-Küvetten.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Lösen des Bors

Siehe Methode 9.1 und/oder 9.2 und gegebenenfalls 9.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Einen aliquoten Teil des Extraktes (6.1) mit Wasser so verdünnen, daß eine Borkonzentration entsprechend der Spezifikation in Abschnitt (7.2) erreicht wird. Möglicherweise sind zwei Verdünnungsschritte erforderlich.

Der Verdünnungsfaktor sei D.

6.3. Herstellung einer Korrekturlösung

Bei gefärbter Probelösung (6.2) eine Lösung für Korrekturzwecke herstellen, indem in einem Kunststoffgefäß 5 ml der Probelösung (6.2) mit 5 ml der EDTA-Pufferlösung (4.1) und mit 5 ml Wasser gemischt werden.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Beginnend beim Extraktionsverfahren eine Meßlösung herstellen, wobei lediglich die Düngemittelprobe weggelassen wird.

7.2. Herstellung der Eichlösungen

In eine Reihe von 100-ml-Meßkolben 0, 5, 10, 15, 20 und 25 ml der Arbeitslösung (4.3.2) geben. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Diese Lösungen enthalten 0 bis 2,5 µg/ml Bor.

7.3. Farbentwicklung

In eine Reihe von Kunststoffgefäßen jeweils 5 ml der Eichlösungen (7.2), der Probelösung(en) (6.2) und der Blindprobelösung (7.1) geben.

5 ml der EDTA-Pufferlösung (4.1) und 5 ml der Azomethin-H-Lösung (4.2) zufügen.

Mischen. 2 1/2 bis 3 Stunden zur Farbentwicklung im Dunkeln stehen lassen.

7.4. Messungen

Die Extinktion der gemäß Abschnitt (7.3) erhaltenen Lösungen und gegebenenfalls die, welche aus der Korrekturlösung (6.3) herrührt, bei einer Wellenlänge von 410 nm gegen Wasser als Bezugslösung messen. Die Küvetten vor jeder neuen Messung mit Wasser ausspülen.

8. BERECHNUNG DER ERGEBNISSE

Die Eichkurve erstellen, indem auf der Abszisse die Konzentrationen der Eichlösungen (7.2) und auf der Ordinate die korrespondierenden spektrophotometerischen Meßwerte (7.4) aufgetragen werden.

Anhand der Eichkurve die Borkonzentration der Blindprobelösung (7.1) sowie die der Probelösung (6.2) bestimmen. Falls die Probelösung gefärbt erscheint, den Korrekturwert anhand der Korrekturlösung (6.3) bestimmen. Dazu ist vom Extinktionswert der Probelösung (6.2) der Extinktionswert der Korrekturlösung (6.3) zu subtrahieren und hieraus die korrigierte Konzentration der Probelösung zu ermitteln.

Die Konzentration der Probelösung bzw. die korrigierte Konzentration der Probelösung wird mit x_s bezeichnet, die Konzentration der Blindprobelösung mit x_b.

Der prozentuale Gehalt an Bor im Düngemittel B % ergibt sich aus:

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

Bei Anwendung der Methode 9.3. gilt:

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

Dabei bedeuten

B % = Borgehalt des Düngemittels in %.

x_s = Borkonzentration in der Probelösung (6.2) oder in der korrigierten Probelösung in µg/ml.

x_b = Borkonzentration in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml).

V = Volumen des nach Methode 9.1 oder 9.2 hergestellten Düngemittelextraktes in ml.

D = Verdünnungsfaktor entsprechend der nach (6.2) vorgnommenen Verdünnungsschritte.

M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach 9.1 oder 9.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind (a1) und (a2) die aliquoten Teile und (v1) und (v2) die korrespondierenden Volumina der entsprechenden Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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

Methode 9.6

BESTIMMUNG VON KOBALT IN EXTRAKTEN VON DÜNGEMITTELN DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Kobalt in Düngemittelextrakten.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, bei denen nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtkobaltgehaltes und/oder des wasserlöslichen Kobaltgehaltes vorgeschrieben ist und deren Extrakte nach Methode 9.1 und/oder 9.2 hergestellt worden sind.

3. PRINZIP

Kobalt wird nach geeigneter Verdünnung und Behandlung des Düngemittelextraktes atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.1.

4.2. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.2

4.3. Lanthansalzlösung mit 10 g La pro Liter

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.3.

4.4. Kobalt-Eichlösungen

4.4.1. Kobalt-Stammlösung (1 000 µg/ml)

1 g metallisches Kobalt auf ± 0,1 mg genau in ein 250-ml-Becherglas einwiegen. 25 ml der 6 M Salzsäure (4.1) zufügen. Auf einer Heizplatte erwärmen, bis das Kobalt vollständig gelöst ist. Abkühlen lassen. Die Lösung quantitativ in einen 1 000-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

4.4.2. Kobalt-Arbeitslösung (100 µg/ml)

10 ml der Stammlösung (4.4.1) in einen 100-ml-Meßkolben geben. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrometer, siehe Methode 9.4 Punkt 5. Das Gerät muß eine für Kobalt charakteristische Strahlungsquelle (240,7 nm) haben. Es muß mit einer Einrichtung zur Untergrundkompensation ausgestattet sein.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Lösen des Kobalts

Siehe Methode 9.1 und/oder 9.2 und gegebenenfalls 9.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Siehe Methode 9.4, Punkt 4.3 und 6.2. Die Meßlösung muß 10 % (v/v) einer Lanthansalzlösung enthalten.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.1. Die Meßlösung zur Bestimmung des Blindwertes muß 10 % (v/v) der Lanthansalzlösung enthalten, die auch zur Herstellung der Meßlösung nach 6.2 verwendet wird.

7.2. Herstellung der Eichlösungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.2.
Für den optimalen Bestimmungsbereich von 0 bis 5 µg/ml Kobalt in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 ml der Arbeitslösung (4.4.2) geben. Falls erforderlich die Salzsäurekonzentration soweit wie möglich derjenigen der zu messenden Probelösung (6.2) angleichen.
In jeden Meßkolben 10 ml der nach 6.2 verwendeten Lanthansalzlösung zugeben. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.
Diese Lösungen enthalten 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 bzw. 5 µg/ml Kobalt.

7.3. Messungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.3. Das Atomabsorptionsspektrometer 5 auf die Wellenlänge von 240,7 nm einstellen.

8. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Siehe Methode 9.4 Punkt 8.

Der prozentuale Gehalt an Kobalt im Düngemittel Co % ergibt sich aus:

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

Bei Anwendung der Methode 9.3 gilt:

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

Dabei bedeuten:

Co% = Kobaltgehalt des Düngemittels in %.
x_s = Kobaltkonzentration in der Probelösung (6.2) in µg/ml.
x_b = Kobaltkonzentration in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml.
V = Volumen des nach Methode 9.1 oder 9.2 hergestellten Düngemittelextraktes in ml.
D = Verdünnungsfaktor entsprechnend der nach 6.2 vorgenommenen Verdünnungsschritte.
M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach 9.1 oder 9.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind (a1), (a2), (a3) ... (ai) und (a) die aliquoten Teile und (v1), (v2), (v3.) .. (vi) und (100) die korrespondierenden Volumina der entsprechenden Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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

Methode 9.7

BESTIMMUNG VON KUPFER IN EXTRAKTEN VON DÜNGEMITTELN DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Kupfer in Düngemittelextrakten.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, bei denen nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtkupfergehaltes und/oder des wasserlöslichen Kupfergehaltes vorgeschrieben ist und deren Extrakte nach Methode 9.1 und/oder 9.2 hergestellt worden sind.

3. PRINZIP

Kupfer wird nach geeigneter Verdünnung und Behandlung des Düngemittelextraktes atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.1

4.2. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M.

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.2

4.3. Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2 30 % Rho = 1,11 g/ml), frei von Spurennährstoffen

4.4. Kupfer-Eichlösungen

4.4.1. Kupfer-Stammlösung (1 000 µg/ml)

1 g metallisches Kupfer auf ± 0,1 mg genau in ein 250-ml-Becherglas einwiegen. 25 ml der 6 M Salzsäure (4.1) und 5 ml der Wasserstoffperoxidlösung (4.3) zufügen. Auf einer Heizplatte erwärmen, bis das Kupfer vollständig gelöst ist. Abkühlen lassen. Die Lösung quantitativ in einen 1 000-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

4.4.2. Kupfer-Arbeitslösung µg/ml

20 ml der Stammlösung (4.4.1.) in einen 200-ml-Meßkolben geben. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrometer, siehe Methode 9.4 Punkt 5. Das Gerät muß eine für Kupfer charakteristische Strahlungsquelle (324,8 nm) haben.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Lösen des Kupfers

Siehe Methode 9.1 und/oder 9.2 und gegebenenfalls 9.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Siehe Methode 9.4 Punkte 4.3 und 6.2.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.1.

7.2. Herstellung der Eichlösungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.2.

Für den optimalen Bestimmungsbereich von 0 bis 5 µg/ml Kupfer in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 ml der Arbeitslösung (4.4.2) geben. Falls erforderlich die Salzsäurekonzentration soweit wie möglich derjenigen der zu messenden Probelösung (6.2) angleichen. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen. Diese Lösungen enthalten 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 bzw. 5 µg/ml Kupfer.

7.3. Messungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.3. Das Atomabsorptionsspektrometer (5) auf die Wellenlänge von 324,8 nm einstellen.

8. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Siehe Methode 9.4 Punkt 8.

Der prozentuale Gehalt an Kupfer im Düngemittel Cu% ergibt sich aus:

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

Bei Anwendung der Methode 9.3 gilt:

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

Dabei bedeuten:

Cu% = Kupfergehalt des Düngemittels in %.

x_s = Kupferkonzentration in der Probelösung (6.2) in µg/ml.

x_b = Kupferkonzentration in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml.

V = Volumen des nach Methode 9.1 oder 9.2 hergerstellten Düngemittelextraktes in ml.

D = Verdünnungsfaktor entsprechend der nach 6.2 vorgenommenen Verdünnungsschritte.

M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach 9.1 oder 9.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind (a1), (a2), (a3)... (ai) und (a) die aliquoten Teile und (v1), (v2), (v3)... (vi) und (100) die korrespondierenden Volumina der entsprechenden Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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

Methode 9.8

BESTIMMUNG VON EISEN IN EXTRAKTEN VON DÜNGEMITTELN DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument beschreibt eine Methode zuur Bestimmung von Eisen in Düngemittelextrakten.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, bei denen nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamteisengehaltes und/oder des wasserlöslichen Eisengehaltes vorgeschrieben ist und deren Extrakte nach Methode 9.1 und/oder 9.2 hergestellt worden sind.

3. PRINZIP

Eisen wird nach geeigneter Verdünnung und Behandlung des Düngemittelextraktes atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.1.

4.2. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.2.

4.3. Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2, 30 %, (Rho) = 1,11 g/ml), frei von Spurennährstoffen.

4.4. Lanthansalzlösung mit 10 g La pro Liter

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.3.

4.5. Eisen-Eichlösungen

4.5.1. Eisen-Stammlösung (1 000 µg/ml)

1 g reinen Eisendraht auf ± 0,1 mg genau in ein 500-ml-Becherglas einwiegen. 200 ml der 6 M Salzsäure (4.1) und 15 ml der Wasserstoffperoxidlösung (4.3) zufügen. Auf einer Heizplatte erwärmen, bis das Eisen vollständig gelöst ist. Abkühlen lassen. Die Lösung quantitativ in einen 1 000-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

4.5.2. Eisen-Arbeitslösung (100 µg/ml)

20 ml der Stammlösung (4.5.1) in einen 200-ml-Meßkolben geben. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrometer, siehe Methode 9.4 Punkt 5. Das Gerät muß eine für Eisen charakteristische Strahlungsquelle (248,3 nm) haben.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Lösen des Eisens

Siehe Methode 9.1 und/oder 9.2 und gegebenenfalls 9.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.3 und 6.2. Die Meßlösung muß 10 % (v/v) einer Lanthansalzlösung enthalten.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Siehe Methode 9.4 Punkt (7.1). Die Meßlösung zur Bestimmung des Blindwertes muß 10 % (v/v) der Lanthansalzlösung enthalten, die auch zur Herstellung der Meßlösung nach 6.2 verwendet wird.

7.2. Herstellung der Eichlösungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.2.
Für den optimalen Bestimmungsbereich von 0 bis 10 µg/ml Eisen in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben 0, 2, 4, 6, 8 und 10 ml der Arbeitslösung (4.5.2) geben. Falls erforderlich die Salzsäurekonzentration soweit wie möglich derjenigen der zu messenden Probelösung (6.2) angleichen.
In jeden Meßkolben 10 ml der nach 6.2 verwendeten Lanthansalzlösung zugeben. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.
Diese Lösungen enthalten 0, 2, 4, 6, 8 bzw. 10 µg/ml Eisen.

7.3. Messungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.3. Das Atomabsorptionsspektrometer (5) auf die Wellenlänge von 248,3 nm einstellen.

8. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Siehe Methode 9.4 Punkt 8.

Der prozentuale Gehalt an Eisen im Düngemittel Fe% ergibt sichaus:

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

Bei Anwendung der Methode 9.3 gilt:

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

Dabei bedeuten

F_e% = Eisengehalt des Düngemittels in %.
x_s = Eisenkonzentration in der Probelösung (6.2) in µg/ml.
x_b = Eisenkonzentration in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml.
V = Volumen des nach Methode 9.1 oder 9.2 hergestellten Düngemittelextraktes in ml.
D = Verdünnungsfaktor entsprechend der nach 6.2 vorgenommenen Verdünnungsschritte.
M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach 9.1 oder 9.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind (a1), (a2), (a3)... (ai) und (a) die aliquoten Teile und (v1), (v2), (v3)... (vi) und (100) die korrespondierenden Volumina der entsprechenden Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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

Methode 9.9

BESTIMMUNG VON MANGAN IN EXTRAKTEN VON DÜNGEMITTELN DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Mangan in Düngemittelextrakten.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, bei denen nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtmangangehaltes und/oder des wasserlöslichen Mangangehaltes vorgeschrieben ist und deren Extrake nach Methode 9.1 und/oder 9.2 hergestellt worden sind.

3. PRINZIP

Mangan wird nach geeigneter Verdünnung und Behandlung des Düngemittelextraktes atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.1.

4.2. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.2.

4.3. Lanthansalzlösung mit 10 g La pro Liter

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.3.

4.4. Mangan-Eichlösungen

4.4.1. Mangan-Stammlösung (1 000 µg/ml)

1 g metallisches Mangan auf ± 0,1 mg genau in ein 250-ml-Becherglas einwiegen. 25 ml der 6 M Salzsäure (4.1) zufügen. Auf einer Heizplatte erwärmen, bis das Mangan vollständig gelöst ist. Abkühlen lassen. Die Lösung quantitativ in einen 1 000-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

4.4.2. Mangan-Arbeitslösung (100 µg/ml)

20 ml der Stammlösung (4.4.1) in einen 200-ml-Meßkolben geben. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrometer, siehe Methode 9.4 Punkt 5. Das Gerät muß eine für Mangan charakteristische Strahlungsquelle (279,6 nm) haben.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Lösen des Mangans

Siehe Methode 9.1 und/oder 9.2 und gegebenenfalls 9.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Siehe Methode 9.4 Punkte 4.3 und 6.2. Die Meßlösung muß 10 % (v/v) einer Lanthansalzlösung enthalten.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.1. Die Meßlösung zur Bestimmung des Blindwertes muß 10 % (v/v) der Lanthansalzlösung enthalten, die auch zur Herstellung der Meßlösung nach 6.2 verwendet wird.

7.2. Herstellung der Eichlösungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.2.

Für den optimalen Bestimmungsbereich von 0 bis 5 µg/ml Mangan in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 ml der Arbeitslösung (4.4.2) geben.

Falls erforderlich die Salzsäurekonzentration soweit wie möglich derjenigen der zu messenden Probelösung (6.2) angleichen.

In jeden Meßkolben 10 ml der nach 6.2 verwendeten Lanthansalzlösung zugeben. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.

Diese Lösungen enthalten 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 bzw. 5 µg/ml Mangan.

7.3. Messungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.3. Das Atomabsorptionsspektrometer auf die Wellenlänge von 279,6 nm einstellen.

8. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Siehe Methode 9.4 Punkt 8.

Der prozentuale Gehalt an Mangan im Düngemittel Mn% ergibt sich aus:

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

Bei Anwendung der Methode 9.3 gilt:

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

Dabei bedeuten:

Mn(%) = Mangangehalt des Düngemittels in %.

x_s = Mangankonzentration in der Probelösung (6.2) in µg/ml.

x_b = Mangankonzentration in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml.

V = Volumen des nach Methode 9.1 oder 9.2 hergestellten Düngemittelextraktes in ml.

D = Verdünnungsfaktor entsprechend der nach 6.2 vorgenommenen Verdünnungsschritte.

M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach 9.1 oder 9.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind (a1), (a2), (a3)... (ai) und (a) die aliquoten Teile und (v1), (v2), (v3)... (vi) und (100) die korrespondierenden Volumina der entsprechenden Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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

Methode 9.10

SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON MOLYBDÄN ÜBER EINEN AMMONIUMTHIOCYANATKOMPLEX IN EXTRAKTEN VON DÜNGEMITTELN

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Molybdän in Düngemittelextrakten.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, bei denen nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtmolybdängegehaltes und/oder des wasserlöslichen Molybdängehaltes vorgeschrieben ist und deren Extrakte nach Methode 9.1 und/oder 9.2 hergestellt worden sind.

3. PRINZIP

Molybdän (V) bildet in saurem Medium mit Thiocyanationen einen $[MoO(SCN)_5]^{2}$ - Komplex. Der Molybdänylkomplex wird mit n-Butylacetat extrahiert. Störende Ionen, wie z. B. Eisenionen, bleiben in wäßriger Phase. Die Konzentration des gelborangen Komplexes wird bei 470 nm spektralphotometrisch bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.1.

4.2. Lösung von 70 mg/l Kupfer (Cu) in 1,5 M Salzsäure

275 mg Kupfersulfat ($CuSO_4 \times H_2O$), auf ± 0,1 mg genau gewogen, in einem 1 000-ml-Meßkolben mit 250 ml der verdünnten Salzsäure (4.1) auflösen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

4.3. Ascorbinsäurelösung, 50 g/l.

50 g Ascorbinsäure ($C_6H_8O_6$). in einem 1 000-ml-Meßkolben mit Wasser lösen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Die Lösung im Kühlschrank aufbewahren.

4.4. n-Butylacetat

4.5. Ammoniumthiocyanatlösung, 0,2 M

15,224 g NH_4SCN in einem 1 000-ml-Meßkolben mit Wasser lösen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Die Lösung in einem dunkel gefärbten Gefäß aufbewahren.

4.6. Zinn (II)-chloridlösung, 50 g/l, in 2 M Salzsäure

Diese Lösung ist unmittelbar vor Gebrauch herzustellen. Sie muß völlig klar sein.

Es ist sehr reines Zinn (II)-chlorid zu verwenden. Andernfalls ist die Lösung nicht klar.

Zur Herstellung von 100 ml dieser Lösung 5 g ($SnCl_2 \times 2H_2O$) in 35 ml der 6 M Salzsäure (4.1) auflösen. 10 ml der Kupferlösung (4.2) zufügen. Auf 100 ml mit Wasser auffüllen. Mischen.

4.7. Molybdän-Eichlösungen

4.7.1. Molybdän-Stammlösung (500 µg/ml)

0,920 g Ammonimummolybdat [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$] auf 0,1 mg genau in einen 1 000-ml-Meßkolben einwiegen. In der 6 M Salzsäure (4.1) auflösen. Mit derselben Salzsäure zur Marke auffüllen. Mischen.

4.7.2. Molybdän-Zwischenverdünnung (25 µg/ml)

25 ml der Stammlösung (4.7.1) in einen 500-ml-Meßkolben geben. Mit der 6 M Salzsäure (4.1) zur Marke auffüllen. Mischen.

4.7.3. Molybdän-Arbeitslösung (2,5 µg/ml)

10 ml der Zwischenverdünnung (4.7.2) in einen 100-ml-Meßkolben geben. Mit der 6 M Salzsäure (4.1) zur Marke auffüllen. Mischen.

5. GERÄTE

5.1. Spektralphotometer, einstellbar auf eine Wellenlänge von 470 nm und ausgestattet mit 20-mm-Küvetten

5.2. 200- oder 250-ml-Scheidetrichter

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Lösen des Molybdäns

Siehe Methode 9.1 und/oder 9.2 und gegebenenfalls 9.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Einen aliquoten Teil des Extraktes (6.1) mit der 6 M Salzsäure (4.1) so verdünnen, daß eine geeignete Konzentration an Molybdän erreicht wird. Der Verdünnungsfaktor sei D. Aus der letzten Verdünnung einen aliquoten Teil (a ml) mit 1 bis 12 µg Mo entnehmen und in einen Scheidetrichter (5.2) geben. Mit der 6 M Salzsäure auf 50 ml ergänzen.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Beginnend beim Extraktionsverfahren eine Meßlösung herstellen, wobei lediglich die Düngemittelprobe weggelassen wird.

7.2. Herstellung der Eichlösungen

Eine Reihe von mindestens 6 Eichlösungen mit steigender Konzentration herstellen, die dem optimalen Meßbereich des Spektralphotometers (5.1) entsprechen.

Für den Bereich von 0 bis 12,5 µg Molybdän 0, 1, 2, 3, 4 und 5 ml der Arbeitslösung (4.7.3) jeweils in einen Scheidetrichter (5.2) vorlegen. Mit der 6 M Salzsäure (4.1) auf 50 ml ergänzen. Die Scheidetrichter enthalten demnach 0, 2,5, 5,0 7,5 10,0 bzw. 12,5 µg Molybdän.

7.3. Entwicklung und Abtrennung des Farbkomplexes.

In jeden Scheidetrichter, resultierend aus 6.2, 7.1 und 7.2, genau in der gegebenen Reihenfolge zufügen:

— 10 ml der Kupferlösung (4.2),
— 20 ml der Ascorbinsäurelösung (4.3);

mischen und 2 bis 3 Minuten warten. Weiterhin zugeben:

— 10 ml n-Butylacetat (4.4), unter Verwendung einer Präzisionspipette, und,
— 20 ml der Thiocyanatlösung (4.5).

Durch 1-minütiges Ausschütteln den Komplex in die organische Phase transferieren. Nach Phasentrennung die wäßrige Phase abtrennen und verwerfen. Durch Zugabe von 10 ml der Zinn (II)-chloridlösung (4.6) die organische Phase auswaschen. Dazu 1 Minute ausschütteln.

Absetzen lassen und die wäßrige Phase komplett verwerfen. Die organische Phase in einem Reagenzglas auffangen; dadurch können die u. U. noch in Suspension befindlichen wäßrigen Tröpfchen gesammelt werden.

7.4. Messungen

Die Extinktion der gemäß Abschnitt (7.3) erhaltenen Lösungen bei einer Wellenlänge von 470 nm gegen die Null-Lösung aus der Eichreihe (7.2) messen.

8. BERECHNUNG DER ERGEBNISSE

Die Eichkurve erstellen, indem auf der Abszisse die Konzentration der Eichlösungen (7.2) und auf der Ordinate die korrespondierenden spektrophotometrischen Meßwerte (7.4) aufgetragen werden.

Anhand der Eichkurve die Molybdän-Konzentration der Blindprobelösung (7.1) sowie die der Probelösung (6.2) bestimmen. Die Konzentration der Probelösung wird mit X_s bezeichnet, die der Blindprobelösung mit X_b.

Der prozentuale Gehalt an Molybdän im Düngemittel Mo % ergibt sich aus:

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

Bei Anwendung der Methode 9.3 gilt:

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

Dabei bedeuten:

Mo (%) = Molybdängehalt Düngemittels in %.

a = Volumen des aliquoten Teils in ml, welcher aus der letzten Verdünnung der Probelösung (6.2) entnommen wurde.

x_s = Masse an Molybdän in µg in der Probelösung (6.2).

x_b = Masse an Molybdän in µg in der Blindprobelösung (7.1), welche dem gleichen o.a. Volumen a aus der Probelösung (6.2) entspricht.

V = Volumen des nach Methode 9.1 oder 9.2 hergestellten Düngemittelextraktes in ml.

D = Verdünnungsfaktor entsprechend der nach 6.2 vorgenommenen Verdünnungsschritte.

M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach 9.1 oder 9.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind (a1), (a2) die aliquoten Teile und (v1), (v2) die korrespondierenden Volumina der entsprechenden Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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

Methode 9.11

BESTIMMUNG VON ZINK IN EXTRAKTEN VON DÜNGEMITTELN DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Zink in Düngemittelextrakten.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, bei denen nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtzinkgehaltes und/oder des wasserlöslichen Zinkgehaltes vorgeschrieben ist und deren Extrakte nach Methode 9.1 und/oder 9.2 hergestellt worden sind.

3. PRINZIP

Zink wird nach geeigneter Verdünnung und Behandlung des Düngemittelextraktes atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.1.

4.2. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.2.

4.3. Lanthansalzlösung mit 10 g La pro Liter

Siehe Methode 9.4 Punkt 4.3.

4.4. Zink-Eichlösungen

4.4.1. Zink-Stammlösung (1 000 µg/ml)

1 g Zink in Form von Pulver oder Folie auf ± 0,1 mg genau in einen 1 000-ml-Meßkolben einwiegen. Mit 25 ml der 6 M Salzsäure (4.1) auflösen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

4.4.2. Zink-Arbeitslösung (100 µg/ml)

20 ml der Stammlösung (4.4.1) in einen 200-ml-Meßkolben geben. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrometer, siehe Methode 9.4 Punkt 5. Das Gerät muß eine für Zink charakteristische Strahlungsquelle (213,8 nm) haben. Es muß mit einer Einrichtung zur Untergrundkompensation ausgestattet sein.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Lösung des Zinks

Siehe Methode 9.1 und/oder 9.2 und gegebenenfalls 9.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Siehe Methode 9.4 Punkte 4.3 und 6.2. Die Meßlösung muß 10 % (v/v) einer Lanthansalzlösung enthalten.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.1. Die Meßlösung zur Bestimmung des Blindwertes muß 10 % (v/v) der Lanthansalzlösung enthalten, die auch zur Herstellung der Meßlösung nach 6.2 verwendet wird.

7.2. Herstellung der Eichlösungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.2.

Für den optimalen Bestimmungsbereich von 0 bis 5 µg/ml Zink in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 ml der Arbeitslösung (4.4.2) geben. Falls erforderlich die Salzsäurekonzentration soweit wie möglich derjenigen der zu messenden Probelösung (6.2) angleichen. In jeden Meßkolben 10 ml der nach 6.2 verwendeten Lanthansalzlösung zugeben. Mit der 0,5 M Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen. Diese Lösungen enthalten 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 bzw. 5 µg / ml Zink.

7.3. Messungen

Siehe Methode 9.4 Punkt 7.3. Das Atomabsorptionsspektrometer (5) auf die Wellenlänge von 213,8 nm einstellen.

8. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Siehe Methode 9.4 Punkt 8.

Der prozentuale Gehalt an Zink im Düngemittel Zn(%) ergibt sich aus:

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

Bei Anwendung der Methode 9.3 gilt:

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

Dabei bedeuten

Zn(%) = Zinkgehalt des Düngemittels in %.

x_s = Zinkkonzentration in der Probelösung (6.2) in µg/ml.

x_b = Zinkkonzentration in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml.

V = Volumen des nach Methode 9.1 oder 9.2 hergestellten Düngemittelextraktes in ml.

D = Verdünnungsfaktor entsprechend der nach 6.2 vorgenommenen Verdünnungsschritte.

M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach 9.1 oder 9.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind (a1), (a2), (a3) ... (a_i) und (a) die aliquoten Teile und (v1), (v2), (v3)... (vi) und (100) die korrespondierenden Volumina der entsprechenden Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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