II

(Atti per i quali la pubblicazione non è una condizione di applicabilità)

COMMISSIONE

DIRETTIVA 93/1/CEE DELLA COMMISSIONE

del 21 gennaio 1993

che modifica la direttiva 77/535/CEE concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di campionatura e di analisi dei concimi

(Metodi d'analisi per gli oligoelementi)

LA COMMISSIONE DELLE COMUNITÀ EUROPEE,

visto il Trattato che istituisce la Comunità economica europea,

vista la direttiva 76/116/CEE del Consiglio, del 18 dicembre 1975, concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai concimi [1], modificata da ultimo dalla direttiva 89/530/CEE [2], in particolare l'articolo 9, paragrafo 2,

considerando che l'articolo 8 A del Trattato istituisce uno spazio senza frontiere interne in cui le merci, le persone, i servizi ed i capitali devono poter circolare liberamente ;

considerando che la direttiva 89/530/CEE completa e modifica la direttiva 76/116/CEE per quanto concerne gli oligoelementi boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco nei concimi ;

considerando che la direttiva 77/535/CEE della Commissione [3], modificata da ultimo dalla direttiva 89/519/CEE [4], prevede controlli ufficiali dei concimi CEE volti ad accertare l'osservanza delle condizioni prescritte dalle disposizioni comunitarie concernenti la qualità e la composizione dei concimi ; che è opportuno completare detta direttiva affinché anche i concimi contemplati dalla direttiva 89/530/CEE possano essere sottoposti a tali controlli ;

considerando che, date le dimensioni e gli effetti dell'azione proposta, le misure comunitarie previste dalla presente direttiva sono necessarie, se non addirittura indispensabili, al raggiungimento degli obiettivi stabiliti, i quali non possono essere attuati a livello dei singoli Stati membri, e che d'altra parte la loro realizzazione a livello comunitario è già prevista dalla direttiva 76/116/CEE ;

considerando che le misure previste dalla presente direttiva sono conformi al parere del comitato per l'adeguamento al progresso tecnico delle direttive volte all'eliminazione degli ostacoli tecnici agli scambi nel settore dei concimi,

HA ADOTTATO LA PRESENTE DIRETTIVA :

Articolo 1

Il testo contenuto nell'allegato della presente direttiva è aggiunto nell'allegato II della direttiva 77/535/CEE.

I metodi di cui in allegato si applicano ai concimi CEE per la determinazione di ciascun oligoelemento la cui proporzione dichiarata sia inferiore o uguale al 10 %.

Articolo 2

1. Gli Stati membri mettono in vigore le disposizioni necessarie per conformarsi alla presente direttiva entro il 31 dicembre 1993. Essi ne informano immediatamente la Commissione.

Quando gli Stati membri adottano tali disposizioni, queste contengono un riferimento alla presente direttiva o sono corredate da un siffatto riferimento all'atto della pubblicazione ufficiale. Le modalità del riferimento sono decise dagli Stati membri.

[1] GU n. L 24 del 30. 1. 1976, pag. 21.
[2] GU n. L 281 del 30. 9. 1989, pag. 116.
[3] GU n. L 213 del 22. 8. 1977, pag. 1.
[4] GU n. L 265 del 12. 9. 1989, pag. 30.

2. Gli Stati membri comunicano alla Commissione il testo delle disposizioni di diritto interno che essi adottano nel settore disciplinato dalla presente direttiva.

Articolo 3

Gli Stati membri sono destinatari della presente direttiva.

Fatto a Bruxelles, il 21 gennaio 1993.

Per la Commissione

Martin BANGEMANN

Membro della Commissione

ALLEGATO

« Metodi 9

OLIGOELEMENTI

Metodo 9.1

ESTRAZIONE DEGLI OLIGOELEMENTI TOTALI

1. OGGETTO

Il presente documento stabilisce il metodo per l'estrazione dei seguenti oligoelementi : boro totale, cobalto totale, rame totale, ferro totale, manganese totale, molibdeno totale e zinco totale. L'obiettivo è di effettuare il minor numero possibile di estrazioni in modo da utilizzare, nei limiti del possibile, lo stesso estratto per la determinazione della concentrazione totale di ciascuno degli oligoelementi sopraelencati.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo concerne i concimi CEE previsti dalla direttiva 89/530/CEE del Consiglio (1) che dichiarano uno o più degli oligoelementi seguenti : boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco. Il metodo si applica per la determinazione di ciascun oligoelemento il cui tenore dichiarato è inferiore o uguale al 10 %.

3. PRINCIPIO

Solubilizzazione in acido cloridrico diluito portato all'ebollizione.

N.B.: L'estrazione è empirica e può essere più o meno completa secondo il prodotto o gli altri componenti del concime. In particolare, per certi ossidi di manganese, le quantità estratte possono essere nettamente più basse rispetto al totale del manganese contenuto nel prodotto. Spetta ai fabbricanti di concimi assicurarsi che la concentrazione dichiarata corrisponda effettivamente alla quantità solubilizzata nelle condizioni del metodo.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico diluito, circa 6 M :

Miscelare 1 volume di acido cloridrico (HCl, d : 1,18) a 1 volume d'acqua.

4.2. Ammoniaca concentrata (NH_4OH, d : 0,9)

5. APPARECCHIATURA

Piastra riscaldante elettrica a temperatura regolabile.

N.B.: Se è previsto il dosaggio del boro sull'estratto, non utilizzare vetreria borosilicica. Per l'estrazione all'ebollizione possono essere adatti teflon o silice. Risciacquare con estrema accuratezza la vetreria quando per il suo lavaggio vengano utilizzati detergenti contenenti borati.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo n. 1 [direttiva 77/535/CEE della Commissione (GU n. L 213 del 22. 8. 1977)].

7. MODO DI OPERARE

7.1. Prelievo del campione

Prelevare una quantità di concime compresa tra 2 e 10 g secondo la concentrazione dell'elemento prevista nel prodotto. Per ottenere una soluzione finale che, dopo opportuna diluizione, cada nell'intervallo di misura di ciascun metodo, si deve utilizzare la tabella seguente. I campioni devono essere pesati con l'approssimazione di 1 mg.

Concentrazione dichiarata dell'oligoelemento nel concime (%)	< 0,01	0,01- < 5	5-10
Peso del campione prelevato (g)	10	5	2
Massa dell'elemento nel campione prelevato (mg)	1	0,5-250	100-200
Volume dell'estratto V (ml)	250	500	500
Concentrazione dell'elemento nell'estratto (mg/l)	4	1-500	200-400

I campioni prelevati saranno messi in becher da 250 ml.

(1) GU n. L 281 del 30. 9. 1989, pag. 116.

7.2. Solubilizzazione

Se necessario, umettare il campione prelevato con un po' d'acqua, aggiungere per prima cosa a piccole frazioni e con prudenza, un volume di acido cloridrico diluito (4.1) pari a 10 ml per grammo di concime impiegato, poi aggiungere circa 50 ml d'acqua. Coprire il becher con un vetro d'orologio e miscelare. Portare all'ebollizione su piastra riscaldante e mantenere per 30 minuti. Lasciar raffreddare agitando di quando in quando. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 500 o 250 ml (vedi tabella). Portare a volume con acqua. Omogeneizzare. Filtrare su filtro asciutto in un recipiente asciutto. Scartare le prime porzioni del filtrato. L'estratto deve essere perfettamente limpido.

Si raccomanda di procedere il più rapidamente possibile al dosaggio su aliquote del filtrato limpido. In caso contrario, tappare il recipiente.

Nota : Caso degli estratti sui quali si deve determinare la concentrazione del boro : portarli ad un pH compreso tra 4 e 6 con ammoniaca concentrata (4.2).

8. DOSAGGI

La determinazione di ciascun elemento verrà effettuata su aliquote adatte al metodo specifico per ciascuno di questi elementi.

Eliminare, se necessario, i chelanti o complessanti organici su un'aliquota dell'estratto secondo il metodo 9.3. Si ricorda che, per i dosaggi per spettrofotometria ad assorbimento atomico, in generale questa eliminazione è inutile.

Metodo 9.2

ESTRAZIONE DEGLI OLIGOELEMENTI SOLUBILI IN ACQUA

1. OGGETTO

Il presente documento stabilisce il metodo di estrazione delle forme solubili in acqua dei seguenti oligoelementi : boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco. L'obiettivo è di effettuare il minor numero possibile di estrazioni in modo da utilizzare, nei limiti del possibile, lo stesso estratto per la determinazione della concentrazione di ciascuno di questi oligoelementi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo concerne i concimi CEE previsti dalla direttiva 89/530/CEE che dichiarano uno o più degli oligoelementi seguenti : boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco. Il metodo si applica per la determinazione di ciascun oligoelemento il cui tenore dichiarato è inferiore o uguale al 10 %.

3. PRINCIPIO

Gli elementi sono estratti per agitazione del concime in acqua alla temperatura di 20 ± 2 °C.

N.B. : L'estrazione è empirica e può essere più o meno completa.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico diluito, circa 6 M :

Miscelare 1 volume di acido cloridrico (HCl, d : 1,18) a 1 volume d'acqua.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Agitatore rotativo regolato a circa 35-40 giri al minuto

5.2. pH-metro

N.B. : Se è previsto il dosaggio del boro sull'estratto, non utilizzare vetreria borosilicica. Per questa estrazione sono adatti per esempio teflon e silice. Risciacquare con estrema accuratezza la vetreria quando per il suo lavaggio vengano utilizzati detergenti contenenti borati.

6. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Vedi metodo n. 1 [Direttiva 77/535/CEE (GU n. L 213 del 22. 8. 1977, pag. 1)].

7. MODO DI OPERARE

7.1. Prelievo del campione

Prelevare una quantità di concime compresa tra 2 e 10 g secondo la concentrazione prevista dell'elemento nel prodotto. Per ottenere una soluzione finale che, dopo opportuna diluizione, cada nell'intervallo di misura di ciascun metodo, si deve utilizzare la tabella seguente. I campioni prelevati devono essere pesati con un'approssimazione di 1 mg.

Concentrazione dichiarata dell'oligoelemento nel concime (%)	< 0,01	0,01 - < 5	5-10
Peso del campione prelevato (g)	10	5	2
Massa dell'elemento nel campione prelevato (mg)	1	0,5-250	100-200
Volume dell'estratto V (ml)	250	500	500
Concentrazione dell'elemento nell'estratto (mg/l)	4	1-500	200-400

Mettere il campione prelevato in un matraccio per agitazione da 250 o 500 ml (v. tabella).

7.2. Solubilizzazione

Aggiungere circa 200 ml d'acqua nel matraccio da 250 ml e 400 ml d'acqua in un matraccio da 500 ml.

Tappare accuratamente il matraccio. Agitare vigorosamente a mano per disperdere bene il prodotto e installare il recipiente sull'agitatore (5.1). Azionare l'apparecchio per 30 minuti.

Portare a volume con acqua. Omogeneizzare.

7.3. Preparazione della soluzione per il dosaggio

Filtrare immediatamente in un matraccio pulito e asciutto. Tappare il matraccio. Procedere al dosaggio immediatamente dopo la filtrazione.

N.B.: Se il filtrato intorbida progressivamente, effettuare una nuova estrazione secondo (7.1 e 7.2 in un matraccio di volume Ve.

Filtrare in un matraccio tarato di volume (W) preventivamente seccato nel quale sono stati versati 5 ml esattamente misurati della soluzione di acido cloridrico (4.1). Interrompere la filtrazione quando si raggiunge il segno. Omogeneizzare.

In queste condizioni, il valore V ripreso nell'espressione dei risultati è il seguente :

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

È a questo valore V che si riferiscono le diluzioni figuranti nell'espressione dei risultati.

8. DOSAGGI

La determinazione di ciascun elemento verrà effettuata su aliquote adatte al metodo specifico per ciascuno di questi elementi.

Eliminare, se necessario, i chelanti o complessanti organici su una aliquota secondo il metodo 9.3. Si ricorda che, per i dosaggi per spettrofotometria ad assorbimento atomico, in generale questa eliminazione è inutile.

Metodo 9.3

ELIMINAZIONE DEI COMPOSTI ORGANICI NEGLI ESTRATTI DI CONCIMI

1. OGGETTO

Il presente documento descrive un metodo di eliminazione dei composti organici negli estratti di concimi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Questo metodo si applica agli estratti di concimi ottenuti secondo i metodi 9.1 e 9.2 per i quali la direttiva 89/530/CEE prevede una dichiarazione dell'elemento totale e/o dell'elemento solubile in acqua.

N.B.: Nella maggior parte dei casi, la presenza di materia organica in piccola quantità non influenza le determinazioni per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

3. PRINCIPIO

I composti organici contenuti in un'aliquota dell'estratto vengono ossidati mediante perossido d'idrogeno.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico diluito, circa 0,5 M.

Miscelare 1 volume di acido cloridrico (HCl, d : 1,18) con 20 volumi d'acqua.

4.2. Soluzione di perossido di idrogeno (30 % H_2O_2, d : 1,11); esente da oligoelementi.

5. APPARECCHIATURA

Piastra riscaldante elettrica a temperatura regolabile.

6. MODO DI OPERARE

Prelevare 25 ml della soluzione di estrazione secondo il metodo 9.1 o il metodo 9.2 e introdurli in un becher da 100 ml. Se si tratta dell'estrazione, metodo 9.2, aggiungere 5 ml di soluzione di acido cloridrico diluito (4.1). Aggiungere poi 5 ml della soluzione di perossido di idrogeno (4.2). Coprire con un vetrino da orologio. Lasciar sviluppare l'ossidazione a freddo per circa 1 ora, poi portare progressivamente all'ebollizione mantenendola per mezz'ora. Se necessario aggiungere nuovamente 5 ml di perossido di idrogeno nella soluzione intiepidita e proseguire nella distruzione dei composti organici, poi eliminare per ebollizione il perossido di idrogeno in eccesso. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 50 ml. Portare a volume con acqua e omogeneizzare. Filtrare se necessario.

Si terrà conto di questa diluizione a metà per il prelievo delle aliquote e il calcolo della percentuale in oligoelementi del prodotto.

Metodo 9.4

DOSAGGIO DEGLI OLIGOELEMENTI NEGLI ESTRATTI DI CONCIMI PER SPRETTROFOTOMETRIA AD ASSORBIMENTO ATOMICO

(MODO D'OPERARE GENERALE)

1. OGGETTO

Il presente documento descrive un modo di operare generale per il dosaggio per spettrofotometria ad assorbimento atomico di alcuni oligoelementi contenuti negli estratti di concimi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Questo metodo si applica agli estratti di concimi ottenuti secondo i metodi 9.1 e 9.2 per i quali la direttiva 89/530/CEE prevede una dichiarazione dell'elemento totale e/o dell'elemento solubile in acqua.

Gli adattamenti di questo metodo ai diversi oligoelementi sono precisati nei metodi relativi a ciascun elemento.

N.B.: Nella maggior parte dei casi la presenza di sostanza organica in piccole quantità non influenza la determinazionie per assorbimento atomico.

3. PRINCIPIO

Dopo eventuale trattamento dell'estratto per ridurre o eliminare le specie chimiche interferenti, l'estratto viene diluito in modo che la sua concentrazione cada nel campo di risposta ottimale dello spettrofotometro per la lunghezza d'onda adatta all'elemento determinato.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico diluito circa 6 M.

Miscelare 1 volume di acido cloridrico (HCl, d : 1,18) con 1 volume d'acqua.

4.2. Soluzione di acido cloridrico diluito circa 0,5 M.

Miscelare 1 volume di acido cloridrico (HCl, d : 1,18) con 20 volumi d'acqua.

4.3. Soluzione di sale di lantanio a 10 g di La per litro.

Questo reattivo viene utilizzato per i dosaggi del cobalto, del ferro, del manganese e dello zinco. Per il suo ottenimento si possono utilizzare :

a) ossido di lantanio disciolto in acido cloridrico :

In un matraccio tarato da 1 litro, mettere in sospensione 11,73 g di ossido di lantanio (La_2O_3) in 150 ml d'acqua poi aggiungere 120 ml di acido cloridrico 6 M (4.1). Lasciar sciogliere e poi portare al volume di 1 litro con acqua. Omogeneizzare. Questa soluzione è circa 0,5 M in acido cloridrico ;

b) cloruro di lantanio o solfato di lantanio o nitrato di lantanio :

In un matraccio tarato da 1 litro, sciogliere 26,7 g di cloruro di lantanio eptaidrato ($La\ Cl_3\ 7H_2O$) o 31,2 g di nitrato di lantanio esaidrato [$La(NO_3)_3\ 6H_2O$] o 26,2 g di solfato di lantanio nonaidrato [$La_2(SO_4)_3\ 9H_2O$] in 150 ml d'acqua, poi aggiungere 85 ml d'acido cloridrico 6 M (4.1) e portare a 1 litro con acqua. Omogeneizzare. Questa soluzione è circa 0,5 M in acido cloridrico.

4.4. Soluzioni di riferimento

Per la loro preparazione, far riferimento ai metodi di dosaggio specifici per ciascun oligoelemento.

5. APPARECCHIATURA

Spettrofotometro ad assorbimento atomico equipaggito con le sorgenti che emettono le lunghezze d'onda caratteristiche degli elementi da dosare.

Per il suo utilizzo, il chimico si confermerà alle istruzioni del fabbricante dell'apparecchio, e dovrà avere familiarità con il suo uso. L'apparecchio dovrà permettere di effettuare una correzione del fondo per poterla utilizzare se necessario (Co et Zn). Salvo indicazioni contrarie citate nel metodo relativo ad un elemento, i gas utilizzati sono aria e acetilene.

6. PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DA ANALIZZARE

6.1. Solubilizzazione degli elementi da dosare

Vedi metodi 9.1 e/o 9.2 e, se necessario, 9.3.

6.2. Preparazione della soluzione del campione

Diluire un'aliquota dell'estratto ottenuto secondo i metodi 9.1 o 9.2 o 9.3 con acqua e/o acido cloridrico (4.1 o 4.2) in modo da ottenere nella soluzione finale una concentrazione dell'elemento da dosare appropriata per la scala di taratura utilizzata (7.2) e una concentrazione in acido cloridrico almeno 0,5 M circa, senza superare i 2,5 M circa. Questa operazione può richiedere una o più diluizioni successive.

Prelevare un'aliquota dell'ultima soluzione di diluizione dell'estratto, sia il suo volume in ml (a), e versarla in un matraccio tarato da 100 ml. Per la determinazione del cobalto, del ferro, del manganese e dello zinco, aggiungere 10 ml della soluzione del sale di lantanio scelto (4.3). Portare a volume con una soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2) e omogeneizzare. Questa soluzione è la soluzione finale di misura. Sia D il fattore di diluizione.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della prova in bianco

Preparare una soluzione in bianco ripetendo tutto il procedimento a partire dall'estrazione, omettendo unicamente il prelievo del campione di concime.

7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

A partire dalla soluzione standard, preparata secondo il metodo descritto per ciascun oligoelemento, preparare in matracci tarati da 100 ml una serie di almeno 5 soluzioni di taratura di concentrazione crescente corrispondenti al campo di dosaggio ottimale dell'apparecchio. Se è il caso, regolare la concentrazione in acido cloridrico più vicina possibile a quella della soluzione campione diluita (6.2). Per la determinazione del cobalto, del ferro, del manganese e dello zinco, aggiungere 10 ml della stessa soluzione di sale di lantanio (4.3) utilizzata al punto 6.2. Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 M (4.2) e omogeneizzare.

7.3. Misure

Tarare lo spettrofotometro (5) per le misure e regolare alla lunghezza d'onda precisata nel metodo relativo all'elemento.

Analizzare nell'ordine, in tre riprese, ed annotando ciascun risultato, le soluzioni di taratura (7.2), la soluzione da titolare (6.2) e la soluzione del bianco (7.1), avendo cura di risciacquare a fondo lo strumento con acqua distillata tra una lettura e l'altra.

Tracciare la curva di taratura riportando in ordinate il valore medio dei risultati forniti dallo spettrofotometro per ciascuna delle soluzioni di taratura (7.2) e in ascisse le concentrazioni corrispondenti dell'elemento, espresse in µg per ml.

Sulla base di questa curva, determinare le concentrazioni dell'elemento dosato nella soluzione campione (6.2) (x_s) e nella prova in bianco (7.1) (x_b) espresse in µg per ml.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

La percentuale di elemento (E) nel concime è uguale a:

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

Se è stato utilizzato il metodo (9.3):

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

dove

E è la quantità di elemento dosato espressa in percentuale del concime

x_s è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml

x_b è la concentrazione della soluzione della prova in bianco (7.1), in µg/ml

V è il volume dell'estratto ottenuto secondo il metodo 9.1 o 9.2 in ml

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2

M è la massa del campione prelevato secondo il metodo 9.1 o 9.2, in grammi

Calcolo del fattore di diluizione D:

Se (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) e (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro diluizioni rispettive, il fattore di diluizione D sarà uguale a:

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

Metodo 9.5

DOSAGGIO DEL BORO NEGLI ESTRATTI DI CONCIMI

METODO PER SPETTROFOTOMETRIA ALL'AZOMETINA-H

1. OGGETTO

Il presente documento descrive un metodo per la determinazione del boro negli estratti di concimi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Questo metodo si applica agli estratti di concimi ottenuti con i metodi 9.1 e 9.2 per i quali la direttiva 89/530/CEE prevede la dichiarazione dell'elemento (boro) totale e o solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Lo ione borato con una soluzione di azometina-H, forma un complesso giallo la cui concentrazione è determinata per spettrofotometria ad assorbimento molecolare a 410 nm. Gli ioni che possono interferire sono complessati mediante EDTA.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione tampone all'EDTA

In un matraccio tarato da 500 ml contenente 300 ml d'acqua introdurre:

— 75 g di acetato d'ammonio (NH_4OOCCH_3),

— 10 g di sale disodico dell'acido etilendiammino-tetracetico (Na_2EDTA)

— 40 ml di acido acetico (CH_3COOH, d: 1,05).

Portare a 500 ml con acqua. Omogeneizzare accuratamente. Il pH della soluzione, controllato con un elettrodo di vetro, deve essere di 4,8 ± 0,1.

4.2. Soluzione di azometina-H

In un matraccio tarato da 200 ml, introdurre 10 ml di soluzione tampone (4.1), 400 mg di azometina-H ($C_{17}H_{12}NNa0_8S_2$) e 2 g di acido ascorbico ($C_6H_80_6$). Portare a volume e omogeneizzare. Non preparare grandi quantità di questo reattivo, che rimane stabile solo per qualche giorno.

4.3. Soluzioni di riferimento di boro :

4.3.1. Soluzione madre, a 100 µg/ml

In un matraccio tarato da 1 000 ml, sciogliere con acqua 0,5719 g di acido borico (H_3B0_3) pesati con un'approssimazione di 0,1 mg. Portare a 1 000 ml con acqua e omogeneizzare. Conservare in frigorifero in recipiente di plastica.

4.3.2. Soluzione di lavoro a 10 µg per ml

Introdurre 50 ml della soluzione madre (4.3.1) in un matraccio tarato da 500 ml portandolo a volume con acqua. Omogeneizzare.

5. APPARECCHIATURA

Spettrofotometro ad assorbimento molecolare, dotato di cuvette da 10 mm di cammino ottico e regolato ad una lunghezza d'onda di 410 nm.

6. PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DA ANALIZZARE

6.1. Solubilizzazione del boro :

Vedi metodi 9.1 e/o 9.2 e, se necessario 9.3.

6.2. Preparazione della soluzione del campione

Diluire con acqua un'aliquota dell'estratto (6.1) in modo da ottenere una concentrazione in boro appropriata per il dosaggio secondo (7.2). Possono essere necessarie due diluizioni successive. Sia D il fattore di diluizione.

6.3. Preparazione della soluzione di correzione

Se la soluzione campione (6.2) è colorata, preparare una soluzione di correzione corrispondente introducendo in un matraccio di plastica 5 ml della soluzione campione (6.2), 5 ml della soluzione tampone all'EDTA (4.1) e 5 ml d'acqua. Omogeneizzare.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della prova in bianco

Preparare una soluzione in bianco ripetendo tutto il procedimento a partire dall'estrazione, omettendo unicamente il prelievo del campione di concime.

7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura :

In una serie di matracci tarati da 100 ml, introdurre 0, 5, 10, 15, 20 e 25 ml della soluzione standard (4.3.2). Portare a 100 ml con acqua e omogeneizzare. Queste soluzioni contengono da 0 a 2,5 µg/ml di boro (B).

7.3. Sviluppo del colore

In una serie di matracci di plastica introdurre 5 ml della soluzione di taratura (7.2), della soluzione campione (6.2) e del bianco (7.1).

Aggiungere 5 ml della soluzione tampone di EDTA (4.1). Aggiungere 5 ml della soluzione di azometina-H (4.2).

Omogeneizzare e lasciare sviluppare il colore al buio per un tempo da 2 ore e mezza a 3 ore.

7.4. Misure

Misurare le assorbanze delle soluzioni (7.3) e se necessario della soluzione di correzione (6.3) alla lunghezza d'onde di 410 nm utilizzando acqua come riferimento. Lavare con acqua le cuvette prima di effettuare le misure della soluzione successiva.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Tracciare la curva di taratura riportando in ascissa le concentrazioni delle soluzioni di taratura (7.2) e in ordinata i valori corrispondenti di assorbanza (7.4) forniti dallo spettrofotometro.

Sulla base della curva di taratura, determinare la concentrazione del boro (B) nel bianco (7.1), la concentrazione del boro (B) nella soluzione campione (6.2) e, se necessario, qualora la soluzione campione sia colorata, la concentrazione corretta della soluzione campione. Per calcolare quest'ultima, sottrarre il valore di assorbanza della soluzione di correzione (6.3) dal valore di assorbanza della soluzione campione (6.2) e determinare la concentrazione corretta della soluzione campione. La concentrazione della soluzione campione (6.2) o la concentrazione corretta della soluzione campione è indicata con (x_s). La concentrazione del bianco è indicato con (x_b).

La percentuale di boro (B) nel concime è:

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

Se è stato utilizzato il metodo 9.3:

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

dove

B è la percentuale di boro (B) nel concime

x_s è la concentrazione della soluzione campione (6.2) o la concentrazione corretta della soluzione campione, in µg/ml

x_b è la concentrazione della prova in bianco (7.1), in µg/ml

V è il volume dell'estratto ottenuto secondo il metodo 9.1 o 9.2, in ml

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2

M è la massa del campione prelevato secondo il metodo 9.1 o 9.2, in grammi

Calcolo del fattore di diluizione D:

Se (a1), (a2) sono le aliquote successive e (v1), (v2) i volumi corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D sarà uguale a:

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

Metodo 9.6

DOSAGGIO DEL COBALTO NEGLI ESTRATTI DI CONCIMI

METODO PER SPETTROFOTOMETRIA AD ASSORBIMENTO ATOMICO

1. OGGETTO

Il presente documento descrive un metodo di dosaggio del cobalto negli estratti di concimi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Questo metodo si applica agli estratti dei campioni di concimi ottenuti con i metodi 9.1 e 9.2 per i quali la direttiva 89/530/CEE prevede una dichiarazione dell'elemento (cobalto) totale e/o solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Dopo adatto trattamento e diluizione degli estratti, il cobalto viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico diluito circa 6 M

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.1.

4.2. Soluzione di acido cloridrico diluito circa 0,5 M

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.2.

4.3. Soluzioni di sale di lantanio a 10 g di La per litro

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.3.

4.4. Soluzioni di riferimento di cobalto

4.4.1. Soluzione madre di cobalto a 1 000 µg/ml

In un becher da 250 ml, sciogliere 1 g di cobalto metallico, pesato con un'approssimazione di 0,1 mg, in 25 ml di acido cloridrico 6 M (4.1). Scaldare su piastra riscaldante fino a dissoluzione completa. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1 000 ml e portare a 1 000 ml con acqua. Omogeneizzare.

4.4.2. Soluzione di lavoro di cobalto a 100 µg/ml

Introdurre 10 ml della soluzione madre (4.4.1) in un matraccio tarato da 100 ml. Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 M (4.2). Omogeneizzare.

5. APPARECCHIATURA

Spettrofotometro ad assorbimento atomico. Vedi metodo 9.4, paragrafo 5. L'apparecchio deve essere dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del cobalto (240,7 nm) e di un correttore di fondo della fiamma.

6. PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DA ANALIZZARE

6.1. Solubilizzazione del cobalto

Vedi metodi 9.1 e/o 9.2 e, se necessario, 9.3.

6.2. Preparazione della soluzione campione

Vedi metodo 9.4, paragrafo 6.2. La soluzione campione deve contenere il 10 % (v/v) di una soluzione di sale di lantanio (4.3).

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della prova in bianco

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.1. La soluzione della prova in bianco deve contenere il 10 % (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzato al punto 6.2.

7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.2.

Per un intervallo di dosaggio ottimale compreso tra 0 e 5 µg/ml di cobalto (Co), introdurre in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente : 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.4.2). Se necessario, correggere la concentrazione in acido cloridrico in modo che sia più prossima possibile a quella della soluzione campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione del sale di lantanio utilizzata al punto 6.2. Portare a 100 ml con la soluzione di acido cloridrico 0, 5 M (4.2). Omogeneizzare. Queste soluzioni contengono rispettivamente : 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml di cobalto (Co).

7.3. Misure

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.3. Tarare lo spettrofotometro (5.1) per le misure alla lunghezza d'onda di 240,7 nm.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Vedi metodo 9.4, paragrafo 8

La percentuale di cobalto (Co) nel concime è uguale a :

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

Se è stato utilizzato il metodo 9.3 :

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

dove

Co è la quantità di cobalto (Co) espressa in percentuale del concime

x_s è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml

x_b è la concentrazione della soluzione della prova in bianco (7.1), in µg/ml

V è il volume dell'estratto ottenuto secondo il metodo 9.1 o 9.2, in ml

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto (6.2)

M è la massa del campione prelevato secondo il metodo 9.1 o 9.2 in grammi

Calcolo del fattore di diluizione D : se (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ed (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro diluizioni rispettive, il fattore di diluizione D sarà uguale a :

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

Metodo 9.7

DOSAGGIO DEL RAME NEGLI ESTRATTI DI CONCIMI

METODO PER SPETTROFOTOMETRIA AD ASSORBIMENTO ATOMICO

1. OGGETTO

Il presente documento descrive un metodo di dosaggio del rame negli estratti di concimi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Questo metodo si applica agli estratti dei concimi ottenuti con i metodi 9.1 e 9.2 per i quali la direttiva 89/530/CEE prevede una dichiarazione dell'elemento (rame) totale e/o solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Dopo trattamento e diluizione opportuna degli estratti, il rame viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico diluito circa 6 M.

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.1.

4.2. Soluzione di acido cloridrico diluito circa 0,5 M.

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.2.

4.3. Soluzione di perossido di idrogeno (H_2O_2 d : 1,11), 30 %, esente da oligoelementi.

4.4. Soluzioni di riferimento di rame (Cu)

4.4.1. Soluzione madre di rame a 1 000 µg/ml

In un becher da 250 ml, sciogliere 1 g, pesato con un'approssimazione di 0,1 mg, di rame in polvere in 25 ml di acido cloridrico 6 M (4.1). Aggiungere 5 ml di soluzione di perossido di idrogeno (4.3). Riscaldare su piastra riscaldante sino a dissoluzione completa. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un pallone tarato da 1 000 ml. Portare con acqua a volume e omogeneizzare.

4.4.2. Soluzione di lavoro di rame a 100 µg/ml :

In un matraccio tarato da 200 ml, introdurre 20 ml della soluzione madre (4.4.1). Portare a 200 ml con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Omogeneizzare.

5. APPARECCHIATURA

Spettrofotometro ad assorbimento atomico. Vedi metodo 9.4, paragrafo 5. L'apparecchio dev'essere dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del rame (324,8 nm).

6. PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DA ANALIZZARE

6.1. Solubilizzazione del rame

Vedi metodi 9.1 e/o 9.2 e, se necessario, 9.3.

6.2. Preparazione della soluzione campione

Vedi metodo 9.4, paragrafo 6.2.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della prova in bianco

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.1.

7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.2.

Per un intervallo di dosaggio ottimale compresotra 0 e 5 µg/ml di rame (Cu), introdurre in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente : 0, 0,5 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.4.2). Se del caso, regolare la concentrazione in acido cloridrico in modo che sia più prossima possibile a quella della soluzione campione (6.2). Portare a 100 ml con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Omogeneizzare. Queste soluzioni contengono rispettivamente : 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml di rame (Cu).

7.3. Misure

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.3. Tarare lo spettrofotometro (5) per le misure alla lunghezza d'onda di 324,8 nm.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Vedi metodo 9.4, paragrafo 8.

La percentuale di rame (Cu) nel concime è uguale a :

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

Se è stato utilizzato il metodo 9.3 :

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

dove

Cu è la quantita di rame (Cu) espressa in percentuale del concime

X_s è la concentrazione della soluzione campione (6.2), in µg/ml

X_b è la concentrazione della soluzione della prova in bianco (7.1), in µg/ml

V è il volume dell'estratto ottenuto secondo il metodo 9.1 o 9.2 in ml

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2

M è la massa del campione prelevato secondo il metodo 9.1 o 9.2 in grammi

Calcolo del fattore di diluizione D : se (a1), (a2), (a3) ., ., ., (ai) ed (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro diluizioni rispettive, il fattore di diluizione D sarà uguale a :

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

Metodo 9.8

DOSAGGIO DEL FERRO NEGLI ESTRATTI DI CONCIMI

METODO PER SPETTROFOTOMETRIA AD ASSORBIMENTO ATOMICO

1. OGGETTO

Il presente documento descrive un metodo di dosaggio del ferro negli estratti di concimi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Questo metodo si applica agli estratti dei campioni di concimi ottenuti con i metodi 9.1 e 9.2 per i quali la direttiva 89/530/CEE prevede una dichiarazione dell'elemento (ferro) totale e/o solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Dopo trattamento e diluizione opportuna degli estratti, il ferro viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico circa 6 M,

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.1,

4.2. Soluzione di acido cloridrico circa 0,5 M,

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.2.

4.3. Soluzione di perossido di idrogeno (H_2O_2, d : 1,11), 30 %, esente da oligoelementi

4.4. Soluzioni di sale di lantanio a 10 g di La per litro

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.3.

4.5. Soluzioni di riferimento di ferro (Fe)

4.5.1. Soluzione madre di ferro a 1 000 µg/ml

In un becher da 500 ml, sciogliere 1 g, pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, di ferro puro in 200 ml di acido cloridrico 6 M (4.1.). Aggiungere 15 ml di soluzione di perossido di idrogeno (4.3). Scaldare su piastra riscaldante sino a dissoluzione completa. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1 000 ml. Portare a 1 000 ml con acqua. Omogeneizzare.

4.5.2. Soluzione di lavoro di ferro a 100 µg/ml :

In un matraccio tarato da 20 ml, introdurre 200 ml della soluzione madre (4.5.1). Portare a 200 ml con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Omogeneizzare.

5. APPARECCHIATURA

Spettrofotometro ad assorbimento atomico. Vedi metodo 9.4, paragrafo 5. L'apparecchio dev'essere dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del ferro (248,3 nm).

6. PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DA ANALIZZARE

6.1. Solubilizzazione del ferro.

Vedi metodi 9.1 e/o 9.2 e, se necessario, 9.3.

6.2. Preparazione della soluzione del campione

Vedi metodo 9.4, paragrafo 6.2. La soluzione del campione deve contenere il 10 % (v/v) di una soluzione di sale di lantanio.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della prova in bianco

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.1. La soluzione della prova in bianco deve contenere il 10 % (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2.

7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.2.

Per un intervallo di dosaggio ottimale compreso tra 0 e 10 µg/ml di ferro (Fe), introdurre in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente : 0, 2, 4, 6, 8 e 10 ml della soluzione di lavoro (4.5.2). Se del caso, regolare la concentrazione in acido cloridrico in modo che sia più prossima possibile a quella della soluzione del campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2. Portare a volume con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Omogeneizzare. Queste soluzioni contengono rispettivamente : 0, 2, 4, 6, 8 e 10 µg/ml di ferro (Fe).

7.3. Misure

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.3. Tarare lo spettrofotometro (5.1) alla lunghezza d'onda di 248,3 nm.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Vedi metodo 9.4, paragrafo 8.

La percentuale di ferro (Fe) nel concime è uguale a :

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

Se è stato utilizzato il metodo 9.3 :

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

dove

F_e è la quantità di ferro (Fe) espressa in percentuale del concime
x_s è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml
x_b è la concentrazione della soluzione della prova in bianco (7.1), in µg/ml
V è il volume dell'estratto ottenuto secondo il metodo 9.1 o 9.2 in ml
D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2
M è la massa del campione secondo il metodo 9.1 o 9.2 in grammi

Calcolo del fattore di diluizione D : se (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ed (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro diluizioni rispettive, il fattore di diluizione D sarà uguale a :

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

Metodo 9.9

DOSAGGIO DEL MANGANESE NEGLI ESTRATTI DI CONCIMI

METODO PER SPETTROFOTOMETRIA AD ASSORBIMENTO ATOMICO

1. OGGETTO

Il presente documento descrive un metodo di dosaggio del manganese negli estratti di concimi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Questo metodo si applica agli estratti dei concimi ottenuti con i metodi 9.1 e 9.2 per i quali la direttiva 89/530/CEE prevede la dichiarazione dell'elemento (manganese) totale e/o solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Dopo trattamento e diluizione opportuna degli estratti, il manganese viene determinato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico circa 6 M

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.1.

4.2. Soluzione di acido cloridrico circa 0,5 M

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.2.

4.3. Soluzioni di sale di lantanio a 10 g di La per litro

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.3.

4.4. Soluzioni di riferimento di manganese (Mn)

4.4.1. Soluzione madre di manganese a 1 000 µg/ml

In un becher da 250 ml, sciogliere 1 g, pesato con un'approssimazione di 0,1 mg, di manganese in polvere con 25 ml di acido cloridrico 6 M (4.1). Scaldare su piastra riscaldante sino a completa dissoluzione. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1 000 ml. Portare a volume con acqua. Omogeneizzare.

4.5. Soluzione di lavoro di manganese (Mn) a 100 µg/ml :

In un matraccio tarato da 200 ml, diluire 20 ml della soluzione madre (4.4) con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Portare a 200 ml con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Omogeneizzare.

5. APPARECCHIATURA

Spettrofotometro ad assorbimento atomico. Vedi metodo 9.4, paragrafo 5. L'apparecchio dev'essere dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del manganese (279,6 nm).

6. PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DA ANALIZZARE

6.1. Solubilizzazione del manganese

Vedi metodi 9.1 e/o 9.2 e, se necessario, 9.3.

6.2. Preparazione della soluzione del campione

Vedi metodo 9.4, paragrafo 6.2. La soluzione del campione deve contenere il 10 % (v/v) di una soluzione di sale di lantanio (4.3).

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della prova in bianco

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.1. La soluzione della prova in bianco deve contenere il 10 % (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2.

7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.2.

Per un intervallo di dosaggio ottimale compreso tra 0 e 5 ug/ml di manganese (Mn), introdurre in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente : 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.4.2). Se del caso, regolare la concentrazione in acido cloridrico in modo che sia la più prossima possibile a quella della soluzione campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione di sale di lantanio utilizzato al punto 6.2. Portare a 100 ml con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Omogeneizzare. Queste soluzioni contengono rispettivamente : 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml di manganese (Mn).

7.3. Misure

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.3. Tarare lo spettrofotometro (5) per le misure alla lunghezza d'onda di 279,6 nm.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Vedi metodo 9.4, paragrafo 8.

La percentuale di manganese (Mn) nel concime è uguale a :

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

Se è stato utilizzato il metodo 9.3 :

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

dove

Mn è la quantità di manganese (Mn) espressa in percentuale del concime

x_s è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml

x_b è la concentrazione della soluzione della prova in bianco (7.1), in µg/ml

V è il volume dell'estratto ottenuto secondo il metodo 9.1 o 9.2, in ml

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2

M è la massa del campione prelevato secondo il metodo 9.1 o 9.2 in grammi

Calcolo del fattore di diluizione D : se (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ed (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro diluizioni rispettive, il fattore di diluizione D sarà uguale a :

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

Metodo 9.10

DOSAGGIO DEL MOLIBDENO NEGLI ESTRATTI DI CONCIMI

METODO PER SPETTROFOTOMETRIA DI UN COMPLESSO CON IL TIOCIANATO D'AMMONIO.

1. OGGETTO

Il presente documento descrive un metodo di dosaggio del molibdeno negli estratti di concimi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Questo metodo si applica agli estratti dei concimi ottenuti con i metodi 9.1 e 9.2 per i quali la direttiva 89/530/CEE prevede una dichiarazione dell'elemento (molibdeno) totale e/o solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Il molibdeno (V) forma con gli ioni SCN^-, in ambiente acido, un complesso $[MoO(SCN)_5]^{-2}$.

Il complesso molibdico viene estratto mediante acetato di n-butile. Gli ioni interferenti, come il ferro, vengono eliminati nella fase acquosa. La colorazione giallo-arancio viene determinata mediante spettrofotometria ad assorbimento molecolare a 470 nm.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico diluito circa 6 M

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.1.

4.2. Soluzione di rame (Cu) a 70 mg/l in ambiente cloridrico 1,5 M

In un matraccio tarato da 1 000 ml, sciogliere 275 mg di solfato di rame ($CuSO_4 . 5H_2O$) pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, con 250 ml di soluzione di acido cloridrico 6 M (4.1). Portare a 1 000 ml con acqua e omogeneizzare.

4.3. Soluzione di acido ascorbico a 50 g/l :

In un matraccio tarato da 1 000 ml, sciogliere con acqua 50 g di acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). Portare a 1 000 ml con acqua, omogeneizzare e conservare in frigorifero.

4.4. Acetato di n-butile

4.5. Soluzione di tiocianato d'ammonio 0,2 M :

In un matraccio tarato da 1 000 ml, sciogliere con acqua 15,224 g di NH_4SCN. Portare a 1 000 ml con acqua, omogeneizzare e conservare in una bottiglia scura.

4.6. Soluzione di cloruro di stagno (II) a 50 g/l in ambiente cloridrico 2 M :

La soluzione deve essere perfettamente limpida e deve venire preparata immediatamente prima del suo impiego. Utilizzare cloruro di stagno (II) molto puro, altrimenti la soluzione non risulterà limpida.

Per la preparazione di 100 ml di soluzione, sciogliere 5 g di cloruro di stagno (II) ($SnCl_2.2H_2O$) in 35 ml della soluzione d'acido cloridrico 6 M (4.1). Aggiungere 10 ml della soluzione di rame (4.2). Portare a 100 ml con acqua e omogeneizzare.

4.7. Soluzioni di riferimento di molibdeno (Mo) :

4.7.1. Soluzione madre di molibdeno (Mo) a 500 µg/ml

In un matraccio tarato da 1 000 ml, sciogliere 0,920 g di molibdato d'ammonio [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$] pesato con un'approssimazione di 0,1 mg, con acido cloridrico 6 M (4.1). Portare a 1 000 ml con la stessa soluzione e omogeneizzare.

4.7.2. Soluzione di riferimento intermedia di molibdeno (Mo) a 25 µg/ml

In un pallone torato da 500 ml, introdurre 25 ml della soluzione madre (4.7.1). Portare a 500 ml con acido cloridrico 6 M (4.1) e omogeneizzare.

4.7.3. Soluzione di lavoro di molibdeno (Mo) a 2.5 µg/ml :

Introdurre 10 ml della soluzione di riferimento intermedia (4.7.2) in un matraccio tarato da 100 ml. Portare a 100 ml con acido cloridrico 6 M (4.1) e omogeneizzare.

5. APPARECCHIATURA

5.1. Spettrofotometro ad assorbimento molecolare regolato a 470 nm equipaggiato con cuvette da 20 mm di cammino ottico.

5.2. Cilindro di decantazione da 200 o 250 ml.

6. PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DA ANALIZZARE

6.1. Solubilizzazione del molibdeno :

Vedi metodi 9.1 e/o 9.2 e, se necessario, 9.3.

6.2. Preparazione della soluzione campione

Diluire con la soluzione di acido cloridrico 6 M (4.1) un'aliquota dell'estratto (6.1) in modo da ottenere una concentrazione in molibdeno (Mo) appropriata. Sia D il fattore di diluizione.

Prelevare dall'ultima soluzione di diluizione una aliquota (a) contenente da 1 a 12 µg di molibdeno (Mo), e introdurla nel cilindro di decantazione (5.2). Portare a 50 ml con soluzione d'acido cloridrico 6 M (4.1).

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione del bianco

Preparare una soluzione in bianco ripetendo tutto il procedimento a partire dall'estrazione, omettendo unicamente il prelievo del campione di concime.

7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Preparare una serie di almeno 6 standard a concentrazione crescente, corrispondenti al campo ottimale di risposta dell'apparecchio.

Per un intervallo compreso tra 0 e 12,5 µg di molibdeno (Mo), nei cilindri di decantazione (5.2) introdurre rispettivamente : 0, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.7.3). Aggiungere il complemento a 50 ml di acido cloridrico 6 M (4.1). I cilindri contengono rispettivamente : 0, 2,5, 5,0, 7,5, 10 e 12,5 µg di molibdeno (Mo).

7.3. Sviluppo e separazione del complesso

In ciascun cilindro (6.2, 7.1, e 7.2) introdurre successivamente nell'ordine :

— 10 ml della soluzione di rame (4.2),

— 20 ml della soluzione di acido ascorbico (4.3).

Omogeneizzare e attendere da 2 a 3 minuti. Poi aggiungere :

— 10 ml di acetato di n-butile (4.4), con pipette di precisione

— 20 ml di soluzione di tiocianato (4.5).

Agitare per 1 minuto per estrarre il complesso nella fase organica ; lasciar decantare ; dopo la separazione delle due fasi, sifonare completamente la fase acquosa e scartarla. Lavare poi la fase organica con :

— 10 ml della soluzione di cloruro di stagno (II) (4.6).

Agitare per 1 minuto. Lasciar decantare e eliminare completamente la fase acquosa.

Raccogliere la fase organica in una provetta, ciò permette di radunare le gocce d'acqua in sospensione.

7.4. Misure :

Alla lunghezza d'onda di 470 nm, utilizzando la soluzione standard da 0 µg/ml di molibdeno (Mo) come riferimento, misurare e registrare le assorbanze delle soluzioni ottenute secondo il punto 7.3.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Preparare la curva di taratura riportando in ascissa le masse corrispondenti in µg di molibdeno (Mo) delle soluzioni di taratura (7.2) e in ordinate i valori corrispondenti delle assorbanze (7.4) ottenuti con lo spettrofotometro.

A partire dalla curva di taratura, determinare le masse di molibdeno (Mo) nella soluzione campione (6.2), e nella prova in bianco (7.2). Queste masse sono indicate rispettivamente con : (x_s), (x_b)

La percentuale di molibdeno (Mo) nel concime è uguale a :

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

Se è stato utilizzato il metodo 9.3 :

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

dove

Mo è la quantità di molibdeno (Mo) espressa in percentuale del concime

a è il volume in ml dell'aliquota prelevata nell'ultima soluzione di diluizione (6.2)

x_s è la massa di molibdeno (Mo) della soluzione campione (6.2) in µg

x_b è la massa di molibdeno (Mo) della soluzione della prova in bianco (7.1), il cui volume corrisponde al volume dell'aliquota della soluzione (6.2), in µg

V è il volume dell'estratto ottenuto secondo il metodo 9.1 o 9.2 in ml

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2

M è la massa del campione secondo il metodo 9.1 o 9.2 in grammi

Calcolo del fattore di diluizione D : se (a1), (a2) sono le aliquote e (v1), (v2) i volumi corrispondenti alle loro diluizioni rispettive, il fattore di diluizione D sarà uguale a :

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

Metodo 9.11

DOSAGGIO DELLO ZINCO NEGLI ESTRATTI DI CONCIMI

METODO PER SPETTROFOTOMETRIA AD ASSORBIMENTO ATOMICO

1. OGGETTO

Il presente documento descrive un metodo di dosaggio dello zinco negli estratti di concimi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Questo metodo si applica agli estratti dei concimi ottenuti con i metodi 9.1 e 9.2 per i quali la direttiva 89/530/CEE prevede una dichiarazione dell'elemento (zinco) totale e/o solubile in acqua.

3. PRINCIPIO

Dopo trattamento e diluizione opportuna degli estratti, lo zinco viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

4. REATTIVI

4.1. Soluzione di acido cloridrico circa 6 M

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.1.

4.2. Soluzione di acido cloridrico circa 0,5 M

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.2.

4.3. Soluzioni di sale di lantanio a 10 g di La per litro

Vedi metodo 9.4, paragrafo 4.3.

4.4. Soluzioni di riferimento di zinco (Zn)

4.4.1. Soluzione madre di zinco a 1 000 µg/ml

In un matraccio tarato da 1 000 ml, sciogliere 1 g, pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, di zinco in polvere o in pezzetti in 25 ml di acido cloridrico 6 M (4.1). A completa dissoluzione, portare a 1 000 ml con acqua. Omogeneizzare.

4.4.2. Soluzione di lavoro di zinco 100 µg/ml :

In un matraccio tarato da 200 ml, diluire 20 ml della soluzione (4.4) con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Portare a 200 ml con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Omogeneizzare.

5. APPARECCHIATURA

Spettrofotometro ad assorbimento atomico. Vedi metodo 9.4, paragrafo 5. L'apparecchio dev'essere dotato di una sorgente che emetta le righe carratteristiche dello zinco (213,8 nm). L'apparecchiatura deve essere dotato di un correttore del fondo della fiamma.

6. PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DA ANALIZZARE

6.1. Solubilizzazione dello zinco

Vedi metodi 9.1 e/o 9.2 e, se necessario, 9.3.

6.2. Preparazione della soluzione del campione

Vedi metodo 9.4, paragrafo 6.2. La soluzione del campione deve contenere il 10 % (v/v) di una soluzione di sale di lantanio.

7. MODO DI OPERARE

7.1. Preparazione della prava in bianco

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.1. La soluzione della prova in bianco deve contenere il 10 % (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2.

7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.2.

Per un intervallo di dosaggio ottimale compreso tra 0 e 5 µg/ml di zinco (Zn), introdurre in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente : 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.4.2). Se è il caso, regolare la concentrazione in acido cloridrico in modo che sia più prossima possibile a quella della soluzione campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione di sale di lantanio utilizzato al punto 6.2. Portare a 100 ml con la soluzione di acido cloridrico 0,5 M (4.2). Omogeneizzare.

Queste soluzioni contengono rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, e 5 µg / ml di zinco (Zn).

7.3. Misure

Vedi metodo 9.4, paragrafo 7.3. Tarare lo spettrofotometro (5.1) per le misure alla lunghezza d'onda di 213,8 nm.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Vedi metodo 9.4, paragrafo 8.

La percentuale di zinco (Zn) nel concime è uguale a :

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

Se è stato utilizzato il metodo 9.3 :

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

dove

Z_n è la quantità di zinco (Zn) espressa in percentuale del concime

x_s è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml

x_b è la concentrazione della soluzione della prova in bianco (7.1), in µg/ml

V è il volume dell'estratto ottenuto secondo il metodo 9.1 o 9.2 in ml

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2

M è la massa del campione prelevato secondo il metodo 9.1 o 9.2 in grammi

Calcolo del fattore di diluizione D : se (a1), (a2), (a3), ., ., ., (ai) ed (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), ., ., ., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro diluizioni rispettive, il fattore di diluizione D sarà uguale a :

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