31993L0001

SMĚRNICE KOMISE 93/1/EHS

ze dne 21. ledna 1993,

kterou se mění směrnice 77/535/EHS o sbližování právních předpisů členských států týkajících se metod odběru vzorků a analýzy hnojiv

(Analytické metody pro stopové prvky)

KOMISE EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ,

s ohledem na Smlouvu o založení Evropského hospodářského společenství,

s ohledem na směrnici Rady 76/116/EHS ze dne 18. prosince 1975 o sbližování právních předpisů členských států týkajících se hnojiv [1], naposledy pozměněnou směrnicí Rady 89/530/EHS [2], a zejména na čl. 9 odst. 2 uvedené směrnice,

vzhledem k tomu, že článek 8a Smlouvy předpokládá vytvoření prostoru bez vnitřních hranic, v němž je zajištěn volný pohyb zboží, osob, služeb a kapitálu;

vzhledem k tomu, že směrnice 89/530/EHS mění a doplňuje směrnici 76/116/EHS, s ohledem na stopové prvky bór, kobalt, měď, železo, mangan, molybden a zinek v hnojivech;

vzhledem k tomu, že směrnice Komise 77/535/EHS [3] naposledy pozměněná směrnicí 89/519/EHS [4] stanoví provádění úřední kontroly hnojiv Společenství pro ověření, zda splňují požadavky stanovené předpisy Společenství s ohledem na jakost a složení hnojiv; že směrnici 77/535/EHS je třeba doplnit tak, aby mohla být kontrolována rovněž hnojiva, na něž se vztahuje směrnice 89/530/EHS;

vzhledem k tomu, že z hlediska významu a účinků navrhované činnosti jsou opatření Společenství stanovená v této směrnici nejen potřebná, ale také nezbytná pro dosažení stanovených cílů; že těchto cílů nemohou členské státy dosáhnout jednotlivě; že jejich dosažení na úrovni Společenství kromě toho stanovila již směrnice 76/116/EHS;

vzhledem k tomu, že opatření této směrnice jsou v souladu se stanoviskem Výboru pro přizpůsobení směrnic o odstranění technických překážek obchodu s hnojivy technickému pokroku,

PŘIJALA TUTO SMĚRNICI:

Článek 1

Příloha II směrnice 77/535/EHS se doplňuje o text uvedený v příloze této směrnice.

Metody uvedené v příloze II, kterou mění tato směrnice, jsou u hnojiv Společenství použitelné pro stanovení každého stopového prvku, jehož udávaný obsah činí nejvýše 10 %.

Článek 2

1. Členské státy uvedou v účinnost předpisy nezbytné pro dosažení souladu s touto směrnicí nejpozději do 31. prosince 1993. Neprodleně o nich uvědomí Komisi.

Tyto předpisy přijaté členskými státy musí obsahovat odkaz na tuto směrnici nebo musí být takový odkaz učiněn při jejich úředním vyhlášení. Způsob odkazu si stanoví členské státy.

[1] Úř. věst. L 24, 30.1.1976, s. 21.
[2] Úř. věst. L 281, 30.9.1989, s. 116.
[3] Úř. věst. L 213, 22.8.1977, s. 1.
[4] Úř. věst. L 265, 12.9.1989, s. 30.

2. Členské státy sdělí Komisi znění vnitrostátních právních předpisů, které přijmou v oblasti působnosti této směrnice.

Článek 3

Tato směrnice je určena členským státům.

V Bruselu dne 21. ledna 1993.

Za Komisi

Martin BANGEMANN

člen Komise

PŘÍLOHA

„Metody 9

STOPOVÉ PRVKY

METODA 9.1

VYLUHOVÁNÍ CELKOVÝCH STOPOVÝCH PRVKŮ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro přípravu výluhu těchto stopových prvků: celkového bóru, celkového kobaltu, celkové mědi, celkového železa, celkového manganu, celkového molybdenu a celkového zinku. Cílem je snížit počet výluhů na minimum tak, aby se pro stanovení celkového množství každého z výše uvedených stopových prvků používal jeden stejný výluh, kdykoliv to bude možné.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup se týká hnojiv EHS, na která se vztahuje směrnice 89/530/EHS [1] a která obsahují jeden nebo více z těchto stopových prvků: bór, kobalt, měď, železo, mangan, molybden a zinek. Je použitelný pro stanovení každého stopového prvku, jehož udávaný obsah je nejvýše 10 %.

3. PODSTATA METODY

Vyluhování ve vroucí zředěné kyselině chlorovodíkové.

Poznámka: Vyluhování je empirické a v závislosti na výrobku nebo ostatních složkách hnojiva může být více či méně úplné. Zejména u některých oxidů manganu může být vyluhované množství podstatně menší než celkové množství manganu obsažené ve výrobku. Je povinností výrobce hnojiva, aby zajistil, že udávaný obsah skutečně odpovídá množství vyluhovanému za podmínek stanovených v této metodě.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 6 mol/l:

1 objemový díl kyseliny chlorovodíkové (ρ = 1,18 g/ml) se smíchá s 1 objemovým dílem vody.

4.2 Koncentrovaný roztok amoniaku (NH_4OH, ρ = 0,9 g/ml)

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Elektrická topná deska s regulací teploty.

Poznámka: Má-li být stanoven bór ve výluhu, nesmí se používat borosilikátové sklo. Při vyluhování varem se doporučuje používat teflon nebo křemenné sklo. Pokud byly při mytí skla použity mycí prostředky obsahující bór, sklo se důkladně opláchne.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1 (směrnice 77/535/EHS, Úř. věst. L 213, 22.8.1977, s. 1).

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Zkušební vzorek

Naváží se od 2 do 10 g hnojiva podle toho, jaký je udaný obsah prvku ve výrobku. Pro přípravu konečného roztoku, který se po vhodném zředění bude nacházet v rozsahu měření každé metody, se použije následující tabulka. Vzorky by měly být naváženy s přesností na 1 mg.

Udávaný obsah stopového prvku v hnojivu (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5 - 10
Hmotnost zkušebního vzorku (g)	10	5	2
Hmotnost prvku ve vzorku (mg)	1	0,5 – 250	100 – 200
Objem výluhu V (ml)	250	500	500
Koncentrace prvku ve výluhu (mg/l)	4	1 – 500	200 – 400

Vzorek se naváží do kádinky na 250 ml.

[1] Úř. věst. L 281, 30.9.1989, s. 116.

7.2 Příprava roztoku

Vzorek se v případě potřeby ovlhčí malým množstvím vody, po malých dávkách se opatrně přidá 10 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové (4.1) na 1 g hnojiva, poté se přidá asi 50 ml vody. Kádinka se přikryje hodinovým sklíčkem a obsah se promíchá. Na topné desce se uvede k varu a vaří se 30 minut. Za občasného míchání se nechá vychladnout. Obsah se kvantitativně převede do odměrné baňky na 250 nebo 500 ml (viz tabulka). Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá. Filtruje se přes suchý filtr do suché nádoby. První podíl filtrátu se odstraní. Výluh musí být dokonale čirý.

Doporučuje se, aby se stanovení provedlo neprodleně na poměrných částech čirého filtrátu. Pokud k tomu nedojde, nádoby by se měly zazátkovat.

Poznámka: U výluhů, u nichž musí být stanoven obsah bóru, se koncentrovaným amoniakem (4.2) upraví pH na 4 až 6.

8. STANOVENÍ

Stanovení každého stopového prvku se provede v poměrných částech uvedených u postupu pro každý jednotlivý stopový prvek.

Chelátotvorné nebo komplexotvorné látky se podle potřeby odstraní z poměrné části výluhu metodou 9.3. V případě stanovení atomovou absorpční spektrometrií není tato operace nezbytná.

Metoda 9.2

VYLUHOVÁNÍ VODOROZPUSTNÝCH STOPOVÝCH PRVKŮ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro přípravu výluhu vodorozpustných forem těchto stopových prvků: bóru, kobaltu, mědi, železa, manganu, molybdenu a zinku. Cílem je snížit počet výluhů na minimum tak, aby se pro stanovení celkového množství každého z výše uvedených stopových prvků používal jeden stejný výluh, kdykoliv to bude možné.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup se týká hnojiv EHS, na která se vztahuje směrnice 89/530/EHS a která obsahují jeden nebo více z těchto stopových prvků: bór, kobalt, měď, železo, mangan, molybden a zinek. Je použitelný pro stanovení každého stopového prvku, jehož udávaný obsah je nejvýše 10 %.

3. PODSTATA METODY

Stopové prvky jsou vyluhovány třepáním hnojiva ve vodě při teplotě 20 °C ± 2 °C.

Poznámka: Vyluhování je empirické a může být více či méně úplné.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 6 mol/l:

1 objemový díl kyseliny chlorovodíkové (ρ = 1,18 g/ml) se smíchá s 1 objemovým dílem vody.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Třepací stroj nastavený přibližně na 35 až 40 ot./min.

5.2 pH-metr.

Poznámka: Má-li být stanoven bór ve výluhu, nesmí se používat borosilikátové sklo. Při vyluhování varem se doporučuje používat teflon nebo křemenné sklo. Pokud byly při mytí skla použity mycí prostředky obsahující bór, sklo se důkladně opláchne.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1 (směrnice 77/535/EHS, (Úř. věst. L 213, 22.8.1977, s. 1)).

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Zkušební vzorek

Naváží se od 2 do 10 g hnojiva podle toho, jaký je udán obsah prvku ve výrobku. Pro přípravu konečného roztoku, který se po vhodném zředění bude nacházet v rozsahu měření každé metody, se použije následující tabulka. Vzorky by měly být naváženy s přesností na 1 mg.

Udávaný obsah stopového prvku v hnojivu (%)	< 0,01	0,01 - < 5	5 – 10
Hmotnost zkušebního vzorku (g)	10	5	2
Hmotnost prvku ve vzorku (mg)	1	0,5 – 250	100 – 200
Objem výluhu V (ml)	250	500	500
Koncentrace prvku ve výluhu (mg/l)	4	1 – 500	200 – 400

Vzorek se naváží do baňky na 250 nebo 500 ml (podle tabulky).

7.2 Příprava roztoku

Do baňky na 250 ml se přidá přibližně 200 ml vody nebo se do baňky na 500 ml přidá 400 ml vody.

Baňka se dobře zazátkuje. Důkladně se ručně protřepe, aby se vzorek rozptýlil, poté se baňka umístí do třepačky (5.1) a třepe se 30 minut.

Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá.

7.3 Příprava zkušebního roztoku

Roztok se okamžitě zfiltruje do čisté suché baňky. Baňka se zazátkuje. Ihned po filtraci se provede stanovení.

Poznámka: Jestliže se filtrát postupně zakaluje, provede se další vyluhování podle 7.1 a 7.2 v baňce o objemu *Ve*. Zfiltruje se do předem vysušené odměrné baňky o objemu *W*, do které bylo přidáno 5,00 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové (4.1). Filtrace se ukončí přesně v okamžiku, kdy výluh dosáhne kalibrační značky. Důkladně se promíchá.

Za těchto podmínek se hodnota V při výpočtu výsledků rovná:

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

Při výpočtu výsledků se ředění odvozují od této hodnoty *V*.

8. STANOVENÍ

Stanovení každého stopového prvku se provede v poměrných částech uvedených u postupu pro každý jednotlivý stopový prvek.

Chelátotvorné nebo komplexotvorné látky se podle potřeby odstraní z poměrné části výluhu metodou 9.3. V případě stanovení atomovou absorpční spektrometrií není tato operace nezbytná.

Metoda 9.3

ODSTRANĚNÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN Z VÝLUHŮ HNOJIV

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro odstraňování organických sloučenin z výluhů hnojiv.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup je použitelný pro analýzu vzorků hnojiv vyluhovaných metodami 9.1 a 9.2, u nichž směrnice 89/530/EHS stanoví povinnost udávat obsah celkových prvků a/nebo vodorozpustných prvků.

Poznámka: Přítomnost malých množství organické látky obvykle nemá vliv na stanovení atomovou absorpční spektrometrií.

3. PODSTATA METODY

Organické sloučeniny se v poměrné části výluhu oxidují peroxidem vodíku.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 0,5 mol/l:

1 objemový díl kyseliny chlorovodíkové (ρ = 1,18 g/ml) se smíchá s 20 objemovými díly vody.

4.2 Roztok peroxidu vodíku (30 % H_2O_2, ρ = 1,11 g/ml), bez stopových prvků.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Elektrická topná deska s regulací teploty.

6. PRACOVNÍ POSTUP

Odebere se 25 ml výluhu získaného metodou 9.1 nebo 9.2 a pipetuje se do kádinky na 100 ml. Při použití metody 9.2 se přidá 5 ml zředěného roztoku kyseliny chlorovodíkové (4.1). Poté se přidá 5 ml roztoku peroxidu vodíku (4.2). Přikryje se hodinovým sklíčkem. Nechá se zoxidovat při teplotě místnosti asi jednu hodinu. Roztok se postupně přivede k varu a vaří se půl hodiny. Podle potřeby se po vychladnutí přidá do roztoku dalších 5 ml peroxidu vodíku a znovu se povaří, aby se odstranil přebytečný peroxid vodíku. Nechá se vychladnout a poté se kvantitativně převede do odměrné baňky na 50 ml. Doplní se po značku vodou a protřepe. V případě potřeby se zfiltruje.

Popsané 50 % ředění se bere v úvahu při odběru poměrných částí a při výpočtu procentuálního obsahu stopového prvku v hnojivu.

Metoda 9.4

STANOVENÍ STOPOVÝCH PRVKŮ VE VÝLUZÍCH HNOJIV ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIÍ

(OBECNÝ POSTUP)

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen obecný postup pro stanovení množství některých stopových prvků ve výluzích hnojiv atomovou absorpční spektrometrií.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup je použitelný pro analýzu vzorků hnojiv vyluhovaných metodami 9.1 a 9.2, u nichž směrnice 89/530/EHS stanoví povinnost udávat obsah celkových prvků a/nebo vodorozpustných prvků.

Použití této metody pro různé stopové prvky je zvlášť popsáno pro každý prvek.

Poznámka: Přítomnost malých množství organické látky obvykle nemá vliv na stanovení atomovou absorpční spektrometrií.

3. PODSTATA METODY

Po případném omezení nebo odstranění rušivých chemických látek je výluh zředěn tak, aby koncentrace byla v optimální měřicí oblasti spektrometru při vlnové délce vhodné pro stanovovaný stopový prvek.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 6 mol/l:

1 objemový díl kyseliny chlorovodíkové (ρ = 1,18 g/ml) se smíchá s 1 objemovým dílem vody.

4.2 Zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 0,5 mol/l:

1 objemový díl kyseliny chlorovodíkové (ρ = 1,18 g/ml) se smíchá s 20 objemovými díly vody.

4.3 Roztoky lanthanitých solí (10 g La na litr)

Toto činidlo se používá při stanovení kobaltu, železa, manganu a zinku. Může být připraveno jedním z níže uvedených postupů:

a) z oxidu lanthanitého rozpuštěného v kyselině chlorovodíkové (4.1); do jednolitrové odměrné baňky se naváží 11,73 g oxidu lanthanitého (La_2O_3), přidá se 150 ml vody a 120 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1). Po rozpuštění se doplní do 1 litru vodou a důkladně se promíchá. Tento roztok odpovídá přibližně roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l;

b) z roztoku chloridu, síranu nebo dusičnanu lanthanitého; ve 150 ml vody se rozpustí 26,7 g heptahydrátu chloridu lanthanitého ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$) nebo 31,2 g hexahydrátu dusičnanu lanthanitého ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) nebo 26,2 g nonahydrátu síranu lanthanitého ($La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), poté se přidá 85 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1). Po rozpuštění se doplní do 1 litru vodou. Důkladně se promíchá. Tento roztok odpovídá přibližně roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l.

4.4 Kalibrační roztoky

Příprava těchto roztoků je uvedena u jednotlivých metod pro stanovení každého stopového prvku.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Atomový absorpční spektrometr vybavený zdroji emitujícími záření charakteristické pro stanovované stopové prvky.

Chemik obsluhující přístroj musí postupovat podle pokynů výrobce a musí být s přístrojem obeznámen. Přístroj musí umožňovat korekci na pozadí, aby mohla být použita, kdykoliv je to nezbytné (např. Co a Zn). Není-li v příslušné metodě týkající se určitého stopového prvku uvedeno jinak, používají se plyny vzduch a acetylen.

6. PŘÍPRAVA ROZTOKU K ANALÝZE

6.1 Příprava výluhů obsahujících stanovované stopové prvky

Viz metody 9.1 a/nebo 9.2, popřípadě 9.3.

6.2 Příprava zkušebního roztoku

Poměrná část výluhu získaného metodou 9.1, 9.2 nebo 9.3 se zředí vodou a/nebo kyselinou chlorovodíkovou (4.1) nebo (4.2) tak, aby v konečném roztoku pro měření byla dosažena koncentrace stanovovaného prvku odpovídající rozpětí kalibrační křivky (7.2) a aby koncentrace kyseliny chlorovodíkové byla minimálně 0,5 mol/l a nebyla vyšší než 2,5 mol/l. Tato operace může vyžadovat, aby bylo provedeno jedno nebo více zředění za sebou.

Odebere se poměrná část konečného roztoku získaného zředěním výluhu, jejíž objem v ml se označí jako (a), a napipetuje se do odměrné baňky na 100 ml. Při stanovení obsahu kobaltu, železa, manganu nebo zinku se přidá 10 ml roztoku lanthanité soli (4.3). Doplní se po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá. Toto je konečný roztok pro měření. Ředicí faktor se označí jako D.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Příprava slepého roztoku

Při přípravě slepého roztoku se opakují všechny postupy vyluhování, vynechá se pouze navažování hnojiva.

7.2 Příprava kalibračních roztoků

Z pracovního kalibračního roztoku připraveného podle metody dané pro každý jednotlivý stopový prvek se v odměrných baňkách na 100 ml připraví řada minimálně pěti kalibračních roztoků o vzrůstající koncentraci ležící v optimálním měřicím rozsahu spektrometru. V případě potřeby se koncentrace kyseliny chlorovodíkové upraví tak, aby byla co nejblíže koncentraci ve zředěném zkušebním roztoku (6.2). Při stanovení kobaltu, železa, manganu nebo zinku se přidá 10 ml stejného roztoku lanthanité soli (4.3), jaký byl použit v 6.2. Doplní se po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá.

7.3 Stanovení

Spektrometr (5) se připraví k měření při vlnové délce uvedené v metodě pro stanovení daného prvku.

Třikrát za sebou se zavedou kalibrační roztoky (7.2), zkušební roztok (6.2) a slepý roztok (7.1), všechny výsledky se zaznamenají a mezi jednotlivými zavedeními se přístroj propláchne destilovanou vodou.

Sestrojí se kalibrační křivka tak, že na svislou osu se vynesou průměrné hodnoty odečtu ze spektrometru pro každý kalibrační roztok (7.2) a na vodorovnou osu odpovídající koncentrace prvku vyjádřené v µg/ml.

Z této křivky se určí koncentrace příslušného stopového prvku ve zkušebním roztoku x_s (6.2) a ve slepém roztoku x_b (7.1), vyjádřené v µg na ml.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Procentuální obsah stopového prvku (E) v hnojivu je dán vzorcem:

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

Při použití metody 9.3:

$$E\ (\%) = [(X_s - X_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4),$$

kde:

E je množství stanoveného stopového prvku v hnojivu (%),

x_s je koncentrace prvku ve zkušebním roztoku (6.2) (µg/ml),

x_b je koncentrace prvku ve slepém roztoku (7.1) (µg/ml),

V je objem výluhu získaného metodou 9.1 nebo 9.2 (ml),

D je ředicí faktor odpovídající zředění provedenému podle 6.2,

M je hmotnost zkušebního vzorku odebraného metodou 9.1 nebo 9.2 (g).

Výpočet ředicího faktoru *D*:

Jsou-li (a1), (a2), (a3)…(ai) a (a) poměrné části a jsou-li (v1), (v2), (v3)…(vi) a (100) odpovídající objemy v ml po příslušných ředicích krocích, pak ředicí faktor *D* se rovná:

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

Metoda 9.5

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ BÓRU VE VÝLUZÍCH HNOJIV ZA POUŽITÍ AZOMETHINU-H

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup při stanovení bóru ve výluzích hnojiv.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup je použitelný pro analýzu vzorků hnojiv vyluhovaných metodami 9.1 a 9.2, u nichž směrnice 89/530/EHS stanoví povinnost udávat obsah celkového a/nebo vodorozpustného bóru.

3. PODSTATA METODY

Boritanové ionty tvoří v roztoku azomethinu-H žlutý komplex, jehož koncentrace se stanoví absorpční molekulovou spektrometrií při 410 nm. Interferující ionty se maskují pomocí EDTA.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Tlumivý roztok EDTA

Do odměrné baňky na 500 ml obsahující 300 ml vody se naváží nebo odměří:

— 75 g octanu amonného (NH_4OOCCH_3),

— 10 g dvojsodné soli ethylendiamintetraoctové kyseliny (Na_2EDTA),

— 40 ml kyseliny octové (CH_3COOH, ρ = 1,05 g/ml).

Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá. pH roztoku, měřeno skleněnou elektrodou, musí být 4,8 ± 0,1.

4.2 Roztok azomethinu-H

Do odměrné baňky na 200 ml se odměří nebo naváží:

— 10 ml tlumivého roztoku (4.1),

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

— 2 g kyseliny askorbové ($C_6H_8O_6$).

Doplní se po značku a důkladně se promíchá. Nepřipravuje se velké množství tohoto činidla, protože je stálé pouze několik dnů.

4.3 Kalibrační roztoky bóru

4.3.1 Zásobní roztok bóru (100 µg/ml)

V odměrné bańce na 1000 ml se ve vodě rozpustí 0,5719 g kyseliny borité (H_3BO_3), navážené s přesností na 0,1 mg. Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá. Roztok se uchovává v ledničce v plastové láhvi.

4.3.2 Pracovní roztok bóru (10 µg/ml)

Do odměrné baňky na 500 ml se napipetuje 50 ml zásobního roztoku (4.3.1). Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Spektrofotometr vhodný pro molekulovou absorpci s kyvetou o optické délce 10 mm, nastavený na vlnovou délku 410 nm.

6. PŘÍPRAVA ROZTOKU K ANALÝZE

6.1 Příprava roztoku bóru

Viz metody 9.1 a/nebo 9.2, popřípadě 9.3.

6.2 Příprava zkušebního roztoku

Poměrná část výluhu (6.1) se zředí vodou tak, aby se získala koncentrace bóru uvedená v 7.2. Může být zapotřebí provést zředění dvakrát za sebou. Ředicí faktor se označí jako D.

6.3 Příprava korekčního roztoku

Je-li zkušební roztok (6.2) zbarven, připraví se odpovídající korekční roztok tak, že se do plastové nádoby odměří 5 ml zkušebního roztoku (6.2), 5 ml tlumivého roztoku EDTA (4.1) a 5 ml vody a důkladně se promíchá.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Příprava slepého roztoku

Při přípravě slepého roztoku se opakují všechny postupy vyluhování, vynechá se pouze navažování hnojiva.

7.2 Příprava kalibračních roztoků

Do řady odměrných baněk na 100 ml se přenese 0, 5, 10, 15, 20 a 25 ml pracovního standardního roztoku (4.3.2). Doplní se po značku vodou a důkladně se protřepe. Tyto roztoky obsahují 0 až 2,5 µg bóru na 1 ml.

7.3 Vybarvování

Do řady polyethylenových lahviček se odpipetuje po 5 ml kalibračních roztoků (7.2), zkušebních roztoků (6.2) a slepý roztok (7.1). Přidá se 5 ml tlumivého roztoku EDTA (4.1). Přidá se 5 ml roztoku azomethinu-H (4.2).

Důkladně se promíchá a nechá se vybarvovat ve tmě po dobu 2½ až 3 hodiny.

7.4 Stanovení

Měří se absorbance roztoků získaných podle 7.3 a případně korekčního roztoku (6.3) proti vodě při vlnové délce 410 nm. Před každým novým odečtem se kyvety propláchnou vodou.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Sestrojí se kalibrační křivka tak, že na vodorovnou osu se vynese koncentrace kalibračních roztoků (7.2) a na svislou osu odpovídající hodnoty absorbance (7.4) odečtené na spektrofotometru.

Z této kalibrační křivky se odečte koncentrace bóru ve slepém roztoku (7.1), koncentrace bóru ve zkušebním roztoku (6.2), a pokud je zkušební roztok zbarvený, korigovaná koncentrace zkušebního roztoku. Při výpočtu korigované koncentrace zkušebního roztoku se odečte hodnota absorbance korekčního roztoku (6.3) od hodnoty absorbance zkušebního roztoku (6.2) a stanoví se korigovaná koncentrace zkušebního roztoku. Zaznamená se koncentrace zkušebního roztoku (6.2) s korekcí nebo bez korekce (x_s) a slepého roztoku (x_b).

Procentuální obsah bóru v hnojivu je dán vzorcem:

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

Při použití metody 9.3:

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

kde:

B je množství bóru v hnojivu (%),

x_s je koncentrace bóru ve zkušebním roztoku (6.2) (μg/ml), s korekcí nebo bez korekce,

x_b je koncentrace bóru ve slepém roztoku (7.1) (μg/ml),

V je objem výluhu získaného podle metody 9.1 nebo 9.2 (ml),

D je ředicí faktor odpovídající zředění provedenému v 6.2,

M je hmotnost zkušebního vzorku odebraného podle metody 9.1 nebo 9.2 (g).

Výpočet ředicího faktoru D: Jsou-li (a1) a (a2) po sobě následující poměrné části a jsou-li (v1) a (v2) odpovídající objemy v ml po příslušných ředicích krocích, pak ředicí faktor D se rovná:

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

Metoda 9.6

STANOVENÍ KOBALTU VE VÝLUZÍCH HNOJIV ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIÍ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup při stanovení kobaltu ve výluzích hnojiv.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup je použitelný pro analýzu vzorků hnojiv vyluhovaných metodami 9.1 a 9.2, u nichž směrnice 89/530/EHS stanoví povinnost udávat obsah celkového a/nebo vodorozpustného kobaltu.

3. PODSTATA METODY

Po vhodné úpravě a zředění výluhů se obsah kobaltu stanoví atomovou absorpční spektrometrií.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 6 mol/l.

Viz metoda 9.4 (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 0,5 mol/l.

Viz metoda 9.4 (4.2).

4.3 Roztoky lanthanitých solí (10 g La na litr)

Viz metoda 9.4 (4.3).

4.4 Kalibrační roztoky kobaltu

4.4.1 Zásobní roztok kobaltu (1000 μg/ml)

Do kádinky na 250 ml se s přesností na 0,1 mg naváží 1 g kobaltu, přidá se 25 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1) a zahřívá se na topné desce do úplného rozpuštění kobaltu. Po vychladnutí se kvantitativně převede do odměrné baňky na 1000 ml. Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá.

4.4.2 Pracovní roztok kobaltu (100 μg/ml)

10 ml zásobního roztoku (4.4.1) se odměří do odměrné baňky na 100 ml. Doplní se po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Atomový absorpční spektrometr: viz metoda 9.4, (5). Přístroj musí být vybaven zdrojem záření charakteristického pro kobalt (240,7 nm). Spektrometr musí umožňovat provedení korekce na pozadí.

6. PŘÍPRAVA ROZTOKU K ANALÝZE

6.1 Výluh kobaltu

Viz metody 9.1 a/nebo 9.2, popřípadě 9.3.

6.2 Příprava zkušebního roztoku

Viz metoda 9.4 (6.2). Zkušební roztok musí obsahovat 10 % (V/V) roztoku lanthanité soli (4.3).

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Příprava slepého roztoku

Viz metoda 9.4 (7.1). Slepý roztok musí obsahovat 10 % (V/V) roztoku lanthanité soli použité v 6.2.

7.2 Příprava kalibračních roztoků

Viz metoda 9.4 (7.2).

Pro optimální rozpětí stanovení od 0 do 5 μg/ml Co se do sady odměrných baněk na 100 ml napipetuje 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovního roztoku (4.4.2). V případě potřeby se koncentrace kyseliny chlorovodíkové upraví tak, aby byla co nejblíže koncentraci ve zkušebním roztoku. Do každé baňky se přidá 10 ml roztoku lanthanité soli použité v 6.2. Doplní se do 100 ml roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá. Tyto roztoky obsahují 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 μg/ml kobaltu.

7.3 Stanovení

Viz metoda 9.4 (7.3). Spektrometr (5) se připraví na měření při vlnové délce 240,7 nm.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Viz metoda 9.4 (8).

Procentuální obsah kobaltu v hnojivu je dán vzorcem:

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

Při použití metody 9.3:

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

kde:

Co je množství kobaltu v hnojivu (%),

x_s je koncentrace kobaltu ve zkušebním roztoku (6.2) (μg/ml),

x_b je koncentrace kobaltu ve slepém roztoku (7.1) (μg/ml),

V je objem výluhu získaného podle metody 9.1 nebo 9.2 (ml),

D je ředicí faktor odpovídající zředění provedenému v 6.2,

M je hmotnost zkušebního vzorku odebraného podle metody 9.1 nebo 9.2 (g).

Výpočet ředicího faktoru D: Jsou-li (a1), (a2), (a3)…(ai) a (a) poměrné části a jsou-li (v1), (v2), (v3)…(vi) a (100) odpovídající objemy v ml po příslušných ředicích krocích, pak ředicí faktor D se rovná:

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

Metoda 9.7

STANOVENÍ MĚDI VE VÝLUZÍCH HNOJIV ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIÍ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup při stanovení mědi ve výluzích hnojiv.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup je použitelný pro analýzu vzorků hnojiv vyluhovaných metodami 9.1 a 9.2, u nichž směrnice 89/530/EHS stanoví povinnost udávat obsah celkové a/nebo vodorozpustné mědi.

3. PODSTATA METODY

Po vhodné úpravě a zředění výluhů se obsah mědi stanoví atomovou absorpční spektrometrií.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 6 mol/l.

Viz metoda 9.4 (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 0,5 mol/l.

Viz metoda 9.4 (4.2).

4.3 Roztok peroxidu vodíku (30 % H_2O_2, ρ = 1,11 g/ml), bez stopových prvků.

4.4 Kalibrační roztoky mědi

4.4.1 Zásobní roztok mědi (1000 µg/ml)

Do kádinky na 250 ml se s přesností na 0,1 mg naváží 1 g mědi, přidá se 25 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1) a 5 ml roztoku peroxidu vodíku (4.3) a zahřívá se na topné desce do úplného rozpuštění mědi. Nechá se vychladnout a kvantitativně se převede do odměrné baňky na 1000 ml. Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá.

4.4.2 Pracovní roztok mědi (100 µg/ml)

Do odměrné baňky na 200 ml se odměří 20 ml základního zásobního roztoku (4.4.1). Doplní se po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Atomový absorpční spektrometr: viz metoda 9.4 (5). Přístroj musí být vybaven zdrojem záření charakteristického pro měď (324,8 nm).

6. PŘÍPRAVA ROZTOKU K ANALÝZE

6.1 Výluh mědi

Viz metody 9.1 a/nebo 9.2, popřípadě 9.3.

6.2 Příprava zkušebního roztoku

Viz metoda 9.4, (6.2).

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Příprava slepého roztoku

Viz metoda 9.4, (7.1).

7.2 Příprava kalibračních roztoků

Viz metoda 9.4, (7.2).

Pro optimální rozpětí stanovení od 0 do 5 µg/ml Cu se do sady odměrných baněk na 100 ml napipetuje 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovního roztoku (4.4.2). V případě potřeby se koncentrace kyseliny chlorovodíkové upraví tak, aby byla co nejblíže koncentraci ve zkušebním roztoku (6.2). Doplní se do 100 ml roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá. Tyto roztoky obsahují 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 µg/ml mědi.

7.3 Stanovení

Viz metoda 9.4, (7.3). Spektrometr (5) se připraví na měření při vlnové délce 324,8 nm.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Viz metoda 9.4, (8).

Procentuální obsah mědi v hnojivu je dán vzorcem:

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

Při použití metody 9.3:

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

kde:

Cu je množství mědi v hnojivu (%),

x_s je koncentrace mědi ve zkušebním roztoku (6.2) (μg/ml),

x_b je koncentrace mědi ve slepém roztoku (7.1) (μg/ml),

V je objem výluhu získaného podle metody 9.1 nebo 9.2 (ml),

D je ředicí faktor odpovídající zředění provedenému v 6.2,

M je hmotnost zkušebního vzorku odebraného podle metody 9.1 nebo 9.2 (g).

Výpočet ředicího faktoru *D*: Jsou-li (a1), (a2), (a3)…(ai) a (a) poměrné části a jsou-li (v1), (v2), (v3)…(vi) a (100) odpovídající objemy v ml po příslušných ředicích krocích, pak ředicí faktor *D* se rovná:

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

Metoda 9.8

STANOVENÍ ŽELEZA VE VÝLUZÍCH HNOJIV ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIÍ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup při stanovení železa ve výluzích hnojiv.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup je použitelný pro analýzu vzorků hnojiv vyluhovaných metodami 9.1 a 9.2, u nichž směrnice 89/530/EHS stanoví povinnost udávat obsah celkového a/nebo vodorozpustného železa.

3. PODSTATA METODY

Po vhodné úpravě a zředění výluhů se obsah železa stanoví atomovou absorpční spektrometrií.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 6 mol/l.

Viz metoda 9.4 (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 0,5 mol/l.

Viz metoda 9.4 (4.2).

4.3 Roztok peroxidu vodíku (30 % H_2O_2, ρ = 1,11 g/ml), bez stopových prvků.

4.4 Roztoky lanthanitých solí (10 g La na litr)

Viz metoda 9.4, (4.3).

4.5 Kalibrační roztoky železa

4.5.1 Zásobní roztok železa (1000 µg/ml)

Do kádinky na 500 ml se s přesností na 0,1 mg naváží 1 g drátu z čistého železa, přidá se 200 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1) a 15 ml roztoku peroxidu vodíku (4.3). Zahřívá se na topné desce do úplného rozpuštění železa. Po vychladnutí se kvantitativně převede do odměrné baňky na 1 000 ml. Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá.

4.5.2 Pracovní roztok železa (100 µg/ml)

Do odměrné baňky na 200 ml se odměří 20 ml zásobního roztoku (4.5.1). Doplní se po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Atomový absorpční spektrometr: viz metoda 9.4 (5). Přístroj musí být vybaven zdrojem záření charakteristického pro železo (248,3 nm).

6. PŘÍPRAVA ROZTOKU K ANALÝZE

6.1 Výluh železa

Viz metody 9.1 a/nebo 9.2, popřípadě 9.3.

6.2 Příprava zkušebního roztoku

Viz metoda 9.4 (6.2). Zkušební roztok musí obsahovat 10 % (V/V) roztoku lanthanité soli.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Příprava slepého roztoku

Viz metoda 9.4 (7.1). Zkušební roztok musí obsahovat 10 % (V/V) roztoku lanthanité soli použité v 6.2.

7.2 Příprava kalibračních roztoků

Viz metoda 9.4 (7.2).

Pro optimální rozsah stanovení od 0 do 10 µg/ml železa se do sady odměrných baněk na 100 ml napipetuje 0, 2, 4, 6, 8 a 10 ml pracovního roztoku (4.5.2). V případě potřeby se koncentrace kyseliny chlorovodíkové upraví tak, aby byla co nejblíže koncentraci ve zkušebním roztoku. Přidá se 10 ml roztoku lanthanité soli použité v 6.2. Doplní se po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá. Tyto roztoky obsahují 0, 2, 4, 6, 8 a 10 µg/ml železa.

7.3 Stanovení

Viz metoda 9.4 (7.3). Spektrometr (5) se připraví na měření při vlnové délce 248,3 nm.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Viz metoda 9.4 (8).

Procentuální obsah železa v hnojivu je dán vzorcem:

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

Při použití metody 9.3:

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

kde:

Fe je množství železa v hnojivu (%),

x_s je koncentrace železa ve zkušebním roztoku (6.2) (µg/ml),

x_b je koncentrace železa ve slepém roztoku (7.1) (µg/ml),

V je objem výluhu získaného podle metody 9.1 nebo 9.2 (ml),

D je ředicí faktor odpovídající zředění provedenému v 6.2,

M je hmotnost zkušebního vzorku odebraného podle metody 9.1 nebo 9.2 (g).

Výpočet ředicího faktoru D: Jsou-li (a1), (a2), (a3)…(ai) a (a) poměrné části a jsou-li (v1), (v2), (v3)…(vi) a (100) odpovídající objemy v ml po příslušných ředicích krocích, pak ředicí faktor D se rovná:

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

Metoda 9.9

STANOVENÍ MANGANU VE VÝLUZÍCH HNOJIV ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIÍ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup při stanovení manganu ve výluzích hnojiv.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup je použitelný pro analýzu vzorků hnojiv vyluhovaných metodami 9.1 a 9.2, u nichž směrnice 89/530/EHS stanoví povinnost udávat obsah celkového a/nebo vodorozpustného manganu.

3. PODSTATA METODY

Po vhodné úpravě a zředění výluhů se obsah manganu stanoví atomovou absorpční spektrometrií.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 6 mol/l.

Viz metoda 9.4, (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 0,5 mol/l.

Viz metoda 9.4, (4.2).

4.3 Roztoky lanthanitých solí (10 g La na litr)

Viz metoda 9.4, (4.3).

4.4 Kalibrační roztoky manganu

4.4.1 Zásobní roztok manganu (1 000 µg/ml)

Do kádinky na 250 ml se s přesností na 0,1 mg naváží 1 g manganu, přidá se 25 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1). Zahřívá se na topné desce do úplného rozpuštění manganu. Po vychladnutí se kvantitativně převede do odměrné baňky na 1000 ml. Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá.

4.4.2 Pracovní roztok manganu (100 µg/ml)

V odměrné baňce na 200 ml se 20 ml zásobního roztoku (4.4.1) zředí roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2). Doplní se po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Atomový absorpční spektrometr: viz metoda 9.4 (5). Přístroj musí být vybaven zdrojem záření charakteristického pro mangan (279,6 nm).

6. PŘÍPRAVA ROZTOKU K ANALÝZE

6.1 Výluh manganu

Viz metody 9.1 a/nebo 9.2, popřípadě 9.3.

6.2 Příprava zkušebního roztoku

Viz metoda 9.4, (6.2). Zkušební roztok musí obsahovat 10 % (obj.) roztoku lanthanité soli (4.3).

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Příprava slepého roztoku

Viz metoda 9.4 (7.1). Slepý roztok musí obsahovat 10 % (obj.) roztoku lanthanité soli použité v 6.2.

7.2 Příprava kalibračních roztoků

Viz metoda 9.4 (7.2).

Pro optimální rozpětí stanovení od 0 do 5 µg/ml Mn se do sady odměrných baněk na 100 ml napipetuje 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovního standardního roztoku (4.4.2). V případě potřeby se koncentrace kyseliny chlorovodíkové upraví tak, aby byla co nejblíže koncentraci ve zkušebním roztoku. Do každé baňky se přidá 10 ml roztoku lanthanité soli použité v 6.2. Doplní se na 100 ml roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá. Tyto roztoky obsahují 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 µg/ml Mn.

7.3 Stanovení

Viz metoda 9.4 (7.3). Spektrometr (5) se připraví na měření při vlnové délce 279,6 nm.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Viz metoda 9.4 (8).

Procentuální obsah manganu v hnojivu je dán vzorcem:

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

Při použití metody 9.3:

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

kde:

Mn je množství manganu v hnojivu (%),

x_s je koncentrace manganu ve zkušebním roztoku (6.2) (µg/ml),

x_b je koncentrace manganu ve slepém roztoku (7.1) (µg/ml),

V je objem výluhu získaného podle metody 9.1 nebo 9.2 (ml),

D je ředicí faktor odpovídající zředění provedenému v 6.2,

M je hmotnost zkušebního vzorku odebraného podle metody 9.1 nebo 9.2 (g).

Výpočet ředicího faktoru *D*: Jsou-li (a1), (a2), (a3)…(ai) a (a) poměrné části a jsou-li (v1), (v2), (v3)…(vi) a (100) odpovídající objemy v ml po příslušných ředicích krocích, pak ředicí faktor *D* se rovná:

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

Metoda 9.10

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ MOLYBDENU VE VÝLUZÍCH HNOJIV JAKO KOMPLEXU S THIOKYANATANEM AMONNÝM

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup při stanovení molybdenu ve výluzích hnojiv.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup je použitelný pro analýzu vzorků hnojiv vyluhovaných metodami 9.1 a 9.2, u nichž směrnice 89/530/EHS stanoví povinnost udávat obsah celkového a/nebo vodorozpustného molybdenu.

3. PODSTATA METODY

V kyselém prostředí tvoří molybden (pětimocný) s ionty SCN^- komplex $[MoO(SCN)_5]^{2-}$.

Komplex se extrahuje n-butylacetátem. Rušivé ionty, jako je železo, zůstanou ve vodné fázi. Žlutooranžové zbarvení se stanoví molekulovou absorpční spektrometrií při 470 nm.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 6 mol/l.

Viz metoda 9.4 (4.1).

4.2 Roztok mědi (70 mg/l) v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 1,5 mol/l

V odměrné bańce na 1000 ml se ve 250 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1) rozpustí 275 mg síranu měďnatého ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) naváženého s přesností na 0,1 mg. Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá.

4.3 Roztok kyseliny askorbové (50 g/l)

V odměrné baňce na 1 000 ml se rozpustí ve vodě 50 g kyseliny askorbové ($C_6H_8O_6$). Doplní se po značku vodou, důkladně se promíchá a uchovává se v ledničce.

4.4 n-butylacetát

4.5 Roztok thiokyanatanu amonného, 0,2 mol/l

V odměrné baňce na 1 000 ml se ve vodě rozpustí 15,224 g NH_4SCN. Doplní se po značku vodou, důkladně se promíchá a uchovává se v tmavé láhvi.

4.6 Roztok chloridu cínatého (50 g/l) v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 2 mol/l

Tento roztok musí být dokonale čirý a musí být připraven těsně před použitím. Je třeba použít velmi čistý chlorid cínatý, jinak roztok nebude čirý.

Pro přípravu 100 ml roztoku se rozpustí 5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ve 35 ml HCl o koncentraci 6 mol/l (4.1). Přidá se 10 ml roztoku mědi (4.2). Doplní se po značku vodou a důkladně se promíchá.

4.7 Kalibrační roztoky molybdenu

4.7.1 Zásobní roztok molybdenu (500 µg/ml)

V odměrné baňce na 1 000 ml se rozpustí 0,920 g molybdenanu amonného [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$] zváženého s přesností na 0,1 mg v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1). Doplní se po značku tímto roztokem a důkladně se promíchá.

4.7.2 Pomocný roztok molybdenu (25 µg/ml)

Do odměrné baňky na 500 ml se odměří 25 ml zásobního roztoku (4.7.1). Doplní se po značku kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 6 mol/l (4.1) a důkladně se promíchá.

4.7.3 Pracovní roztok molybdenu (2,5 µg/ml)

Do odměrné baňky na 100 ml se odměří 10 ml pomocného roztoku (4.7.2). Doplní se po značku kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 6 mol/l (4.1) a důkladně se promíchá.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Spektrometr vybavený pro molekulovou absorpci s kyvetami o optické délce 20 mm, nastavený na vlnovou délku 470 nm.

5.2 Dělicí nálevky na 200 nebo 250 ml.

6. PŘÍPRAVA ROZTOKU K ANALÝZE

6.1 Výluh molybdenu

Viz metody 9.1 a/nebo 9.2, popřípadě 9.3.

6.2 Příprava zkušebního roztoku

Poměrná část výluhu (6.1) se zředí roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l tak, aby se získala vhodná koncentrace molybdenu. Ředicí faktor se označí *D*.

Z posledního výluhu obsahujícího od 1 do 12 µg molybdenu se odebere poměrná část (a) a převede se do dělicí nálevky (5.2). Doplní se na 50 ml roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1).

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Příprava slepého roztoku

Při přípravě slepého roztoku se opakují všechny postupy vyluhování, vynechá se pouze navažování hnojiva.

7.2 Příprava řady kalibračních roztoků

Připraví se řada nejméně šesti kalibračních roztoků o rostoucí koncentraci, která odpovídá rozsahu optimální odezvy spektrometru.

Pro rozpětí od 0 do 12,5 µg molybdenu se do dělicích nálevek (5.2) napipetuje 0, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovního roztoku (4.7.3). Doplní se na 50 ml kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 6 mol/l (4.1). Nálevky obsahují 0, 2,5, 5, 7,5, 10 a 12,5 µg molybdenu.

7.3 Vznik a oddělení komplexu

Do každé dělicí nálevky (6.2, 7.1 a 7.2) se přidá v následujícím pořadí:

— 10 ml roztoku mědi (4.2),

— 20 ml roztoku kyseliny askorbové (4.3),

důkladně se promíchá a počká se dvě nebo tři minuty. Poté se přidá:

— 10 ml n-butylacetátu (4.4) za použití přesné pipety,

— 20 ml roztoku thiokyanatanu (4.5).

Protřepává se jednu minutu, aby se komplex vyextrahoval do organické fáze; nechá se usadit; po oddělení dvou fází se veškerá vodní fáze odpustí a odstraní. Poté se organická fáze promyje:

— 10 ml roztoku chloridu cínatého (4.6).

Protřepává se jednu minutu. Nechá se usadit a poté se odpustí veškerá vodní fáze. Organická fáze se shromáždí ve zkumavce; tak bude možné shromáždit vodní kapky ze suspenze.

7.4 Stanovení

Při vlnové délce 470 nm a za použití kalibračního roztoku molybdenu (7.2) o koncentraci 0 μg/ml jako referenčního roztoku se změří absorbance roztoků získaných v 7.3.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Sestrojí se kalibrační křivka tak, že na vodorovnou osu se vynesou odpovídající hmotnosti molybdenu v kalibračních roztocích (7.2) vyjádřených v μg a na svislou osu odpovídající hodnoty absorbancí odečtených na spektrometru (7.4).

Z této křivky se určí hmotnost molybdenu ve zkušebním roztoku (6.2) a ve slepém roztoku (7.1). Tyto hmotnosti se označí (x_s) a (x_b).

Procentuální obsah molybdenu v hnojivu je:

$$\text{Mo } \% = [(X_s - X_b) \times V \times D]/(M \times 10^4)$$

Při použití metody 9.3:

$$\text{Mo } \% = [(X_s - X_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4)$$

kde:

Mo je množství molybdenu v hnojivu (%),

a je objem poměrné části odebrané z naposledy zředěného vzorku (ml),

x_s je hmotnost molybdenu ve zkušebním roztoku (6.2) (μg),

x_b je hmotnost molybdenu ve slepém roztoku (7.1) (μg), jehož objem odpovídá objemu (a) poměrné části zkušebního roztoku (6.2),

V je objem výluhu získaného podle metody 9.1 nebo 9.2 (ml),

D je ředicí faktor odpovídající zředění provedenému v 6.2,

M je hmotnost zkušebního vzorku odebraného podle metody 9.1 nebo 9.2 (g).

Výpočet ředicího faktoru *D*: Jsou-li (a1) a (a2) po sobě následující poměrné části a jsou-li (v1) a (v2) objemy odpovídající jejich příslušným zředěním, pak ředicí faktor *D* se rovná:

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

Metoda 9.11

STANOVENÍ ZINKU VE VÝLUZÍCH HNOJIV ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIÍ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup při stanovení zinku ve výluzích hnojiv.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup je použitelný pro analýzu vzorků hnojiv vyluhovaných metodami 9.1 a 9.2, u nichž směrnice 89/530/EHS stanoví povinnost udávat obsah celkového a/nebo vodorozpustného zinku.

3. PODSTATA METODY

Po vhodné úpravě a zředění výluhů se obsah zinku stanoví atomovou absorpční spektrometrií.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 6 mol/l.

Viz metoda 9.4 (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkové (HCl), asi 0,5 mol/l.

Viz metoda 9.4 (4.2).

4.3 Roztoky lanthanitých solí (10 g La na litr)

Viz metoda 9.4 (4.3).

4.4 Kalibrační roztoky zinku

4.4.1 Zásobní roztok zinku (1 000 µg/ml)

V odměrné baňce na 1 000 ml se v 25 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 6 mol/l (4.1) rozpustí 1 g zinkového prachu nebo šupinek odvážených s přesností na 0,1 mg. Po úplném rozpuštění se doplní po značku vodou a důkladně se promíchá.

4.4.2 Pracovní roztok zinku (100 µg/ml)

V odměrné baňce na 200 ml se 20 ml zásobního roztoku (4.4.1) zředí roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2). Doplní se po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l a důkladně se promíchá.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Atomový absorpční spektrometr: viz metoda 9.4, (5). Přístroj musí být vybaven zdrojem záření charakteristického pro zinek (213,8 nm). Spektrometr musí umožňovat provedení korekce na pozadí.

6. PŘÍPRAVA ROZTOKU K ANALÝZE

6.1 Výluh zinku

Viz metody 9.1 a/nebo 9.2, popřípadě 9.3.

6.2 Příprava zkušebního roztoku

Viz metoda 9.4, (6.2). Zkušební roztok musí obsahovat 10 % (obj.) roztoku lanthanité soli (4.3).

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 Příprava slepého roztoku

Viz metoda 9.4, (7.1). Slepý roztok musí obsahovat 10 % (obj.) roztoku lanthanité soli použité v 6.2.

7.2 Příprava kalibračních roztoků

Viz metoda 9.4, (7.2).

Pro optimální rozpětí stanovení od 0 do 5 µg/ml Zn se do sady odměrných baněk na 100 ml napipetuje 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovního roztoku (4.4.2). V případě potřeby se koncentrace kyseliny chlorovodíkové upraví tak, aby byla co nejblíže koncentraci ve zkušebním roztoku. Do každé baňky se přidá 10 ml roztoku lanthanité soli použité v 6.2. Doplní se na 100 ml roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,5 mol/l (4.2) a důkladně se promíchá. Tyto roztoky obsahují 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 µg/ml Zn.

7.3 Stanovení

Viz metoda 9.4 (7.3). Spektrometr (5) se připraví na měření při vlnové délce 213,8 nm.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Viz metoda 9.4 (8).

Procentuální obsah zinku v hnojivu je dán vzorcem:

$$Zn\ \% = [(xs - xb) \times V \times D]/(M \times 104)$$

Při použití metody 9.3:

$$Zn\ \% = [(xs - xb) \times V \times 2D]/(M \times 104)$$

kde:

Zn je množství zinku v hnojivu (%),

x_s je koncentrace zinku ve zkušebním roztoku (6.2) (μg/ml),

x_b je koncentrace zinku ve slepém roztoku (7.1) (μg/ml),

V je objem výluhu získaného podle metody 9.1 nebo 9.2 (ml),

D je ředicí faktor odpovídající zředění provedenému v 6.2,

M je hmotnost zkušebního vzorku odebraného podle metody 9.1 nebo 9.2 (g).

Výpočet ředicího faktoru *D*: Jsou-li (a1), (a2), (a3)…(ai) a (a) poměrné části a jsou-li (v1), (v2), (v3)…(vi) a (100) objemy odpovídající jejich příslušným zředěním, pak ředicí faktor *D* se rovná:

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