31993L0001

KOMISIJOS DIREKTYVA 93/1/EEB

1993 m. sausio 21 d.

iš dalies keičianti Direktyvą 77/535/EEB dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su trąšų mėginių ėmimo ir analizės metodais, suderinimo

(Mikroelementų analizės metodai)

EUROPOS BENDRIJŲ KOMISIJA,

atsižvelgdama į Europos ekonominės bendrijos steigimo sutartį,

atsižvelgdama į 1975 m. gruodžio 18 d. Tarybos direktyvą 76/116/EEB dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su trąšomis, suderinimo ([1]) su paskutiniais pakeitimais, padarytais Direktyva 890/530/EEB ([2]), ypač į jos 9 straipsnio 2 dalį,

kadangi Sutarties 8a straipsnis nustato teritoriją be jokių vidaus sienų, kurioje yra užtikrinamas laisvas prekių, žmonių, paslaugų ir kapitalo judėjimas;

kadangi Direktyva 89/530/EEB iš dalies keičia Direktyvą 76/116/EEB boro, kobalto, vario, geležies, magnio, molibdeno ir cinko – mikroelementų, esančių trąšose, aspektu;

kadangi Komisijos direktyva 77/535/EEB ([3]) su paskutiniais pakeitimais, padarytais Direktyva 89/519/EEB ([4]), numato Bendrijos trąšų oficialią kontrolę, kad būtų galima patikrinti, kaip laikomasi Komisijos trąšų kokybės ir sudėties nuostatų; kadangi Direktyva 77/535/EEB turėtų būti papildyta taip, kad trąšos, kurioms taikoma Tarybos direktyva 89/530/EEB, taip pat galėtų būti tikrinamos;

kadangi dėl siūlomų veiksmų masto ir jų poveikio šioje direktyvoje Komisijos numatytos priemonės yra ne tik būtinos, bet, norint pasiekti numatytus tikslus, be jų negalima apsieiti;

kadangi valstybės narės šių tikslų negali pasiekti veikdamos atskirai, ir kadangi Direktyvoje 76/116/EEB jau yra faktiškai numatyta, kaip juos pasiekti Bendrijos lygmeniu;

kadangi šioje direktyvoje numatytos priemonės atitinka Direktyvų dėl techninių kliūčių panaikinimo trąšų prekybos srityje derinimo su technikos pažanga komiteto nuomonę,

PRIĖMĖ ŠIĄ DIREKTYVĄ

1 straipsnis

Šios direktyvos priedo tekstas yra įrašomas į Direktyvos 77/535/EEB II priedą.

Metodai yra taikomi Bendrijos trąšoms siekiant nustatyti kiekvieną mikroelementą, kurio deklaruojamas kiekis trąšose yra ne didesnis nei 10 % arba lygus 10 %.

2 straipsnis

1. Valstybės narės priima nuostatas, kurios, įsigaliojusios iki 1993 m. gruodžio 31 d., įgyvendina šią direktyvą. Apie tai jos nedelsdamos praneša Komisijai.

Valstybės narės, priimdamos šias nuostatas, daro jose nuorodą į šią direktyvą arba tokia nuoroda daroma jas oficialiai skelbiant. Nuorodos darymo tvarką nustato valstybės narės.

([1]) OL L 24, 1976 1 30, p. 21.
([2]) OL L 281, 1989 9 30, p. 116.
([3]) OL L 213, 1977 8 22, p. 1.
([4]) OL L 265, 1989 9 12, p. 30.

2. Valstybės narės pateikia Komisijai šios direktyvos taikymo srityje priimtų nacionalinių teisės aktų nuostatų tekstus.

3 straipsnis

Ši direktyva skirta valstybėms narėms.

Priimta Briuselyje, 1993 m. sausio 21 d.

Komisijos vardu

Martin BANGEMANN

Komisijos narys

PRIEDAS

„9–ieji metodai

MIKROELEMENTAI

9.1 metodas

BENDROJO MIKROELEMENTŲ KIEKIO EKSTRAHAVIMAS

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina šių mikroelementų ekstrahavimo procedūrą: bendrojo boro, bendrojo kobalto, bendrojo vario, bendrosios geležies, bendrojo magnio, bendrojo molibdeno ir bendrojo cinko. Pagrindinis tikslas – atlikti mažiausią ekstrahavimo procedūrų skaičių, jei įmanoma, naudojant tą patį ekstraktą kiekvieno iš anksčiau išvardytų mikroelementų kiekiui nustatyti.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma EEB trąšoms, kurioms taikoma Tarybos direktyva 89/530/EEB [1] ir kurių sudėtyje yra vienas arba keli iš šių mikroelementų: boro, kobalto, vario, geležies, mangano, molibdeno ir cinko. Ji taikoma kiekvienam mikroelementui, kurio deklaruotinas kiekis yra ne didesnis kaip 10 % arba lygus 10 %.

3. METODO ESMĖ

Tirpinimas verdančioje skiestojoje druskos rūgštyje.

Pastaba: ekstrahavimas yra empirinis, todėl kiekybiškai negali priklausyti nuo produkto ar kitų trąšų sudedamųjų dalių. Ypač tai taikytina mangano oksidams, kurių išekstrahuotas kiekis gali būti gerokai mažesnis už bendrąjį produkte esantį mangano kiekį. Trąšų gamintojai turi užtikrinti, kad deklaruojamas kiekis iš tikrųjų atitiktų kiekį, išekstrahuojamą metodo reikalaujamomis sąlygomis.

4. REAGENTAI

4.1 Skiestosios druskos rūgšties (HCl) tirpalas, apytiksliai 6 M.

Viena druskos rūgšties (d = 1,18 g/ml) dalis sumaišoma su viena dalimi vandens.

4.2 Koncentruotas amoniako tirpalas (NH_4OH, d = 0,9 g/ml).

5. ĮRENGINIAI

Elektrinė viryklė su temperatūros reguliatoriumi.

Pastaba: kai ekstrakte reikia nustatyti boro kiekį, nenaudojami borosilikatinio stiklo indai. Kadangi taikant šį metodą ekstraktas virinamas, geriau naudoti teflloninius arba silikatinio stiklo indus. Jei indai buvo plauti boratų turinčiais plovikliais, juos būtina gerai išplauti.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Žr. 1 metodą (Direktyva 77/535/EEB, OL L 213, 1977 8 22, p. 1).

7. PROCEDŪRA

7.1 Tiriamasis mėginys

Pasveriamas nuo 2–10 g trąšų mėginys, nelygu šiame produkte deklaruotas elemento kiekis. Pagal toliau pateiktą lentelę, pagaminamas galutinis tirpalas, kuris atitinkamai praskiestas turi atitikti visų metodų matavimo ribas. Mėginius reikia sverti 1 mg tikslumu.

Deklaruojamas mikroelemento kiekis trąšose (%)	< 0,01	0,01–< 5	≥ 5–10
Mėginio masė (g)	10	5	2
Elemento masė mėginyje (mg) 0,015	1	0,5–250	2
Ekstrakto tūris V (ml) 5–10	250	500	500
Elemento koncentracija ekstrakte (mg/l)	4	1–500	200–400

Mėginys suberiamas į 250 ml laboratorinę stiklinę.

[1] OL L 281, 1989 9 30, p. 116.

7.2 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Prireikus mėginys sudrėkinamas nedideliu vandens kiekiu, atsargiai ir po truputį pripilama 10 ml skiestosios druskos rūgšties (4.1) vienam gramui trąšų, paskui įpilama 50 ml vandens. Laboratorinė stiklinė uždengiama laikrodiniu stiklu ir mišinys suplakamas. Tirpalas užvirinamas ant elektrinės viryklės ir virinamas 30 min. Retkarčiais pamaišant, leidžiama atvėsti. Tirpalas kiekybiškai perpilamas į 250 ml arba 500 ml matavimo kolbą (žr. lentelę). Praskiedžiama vandeniu iki žymės ir gerai išmaišoma. Filtruojama per sausą filtrą į sausą indą. Pradinis filtratas atskiriamas ir išpilamas. Ekstrakto filtratas turi būti visiškai skaidrus.

Rekomenduojama nedelsiant nustatyti reikiamo mikroelemento kiekį skaidraus filtrato alikvotinėse dalyse, jei tai neįmanoma, ekstraktus reikia laikyti gerai užkimštuose induose.

Pastaba: ekstraktų, kuriuose nustatomas boro kiekis, pH turi būti 4–6, reguliuojamas naudojant koncentruotą amoniako tirpalą (4.2).

8. NUSTATYMAS

Kiekvienas mikroelementas nustatomas tiriant alikvotinėse dalyse, nurodytose metodo, tinkamo reikiamam mikroelementui nustatyti, aprašyme.

Prireikus pagal 9.3 metodą iš ekstrakto alikvotinės dalies pašalinamos organinės medžiagos bei chelatai ar kompleksus sudarančios medžiagos. Jei mikroelementas nustatomas atominės absorbcijos spektrometriniu metodu, šių medžiagų pašalinimo gali neprireikti.

9.2 metodas

VANDENYJE TIRPIŲ MIKROELEMENTŲ EKSTRAHAVIMAS

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina mikroelementų – boro, kobalto, vario, geležies, magnio, molibdeno ir cinko – tirpių vandenyje junginių ekstrahavimo procedūrą. Pagrindinis tikslas – atlikti mažiausią ekstrahavimo procedūrų skaičių, naudojant, jei tik įmanoma, tą patį ekstraktą kiekvieno iš anksčiau išvardytų mikroelementų kiekiui nustatyti.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma EEB trąšoms, kurioms taikoma Tarybos direktyva 89/530/EEB [1] ir kurių sudėtyje yra vienas arba keli iš šių mikroelementų: boro, kobalto, vario, geležies, mangano, molibdeno ir cinko. Ji taikoma kiekvienam mikroelementui, kurio deklaruotas kiekis yra mažesnis kaip 10 % arba lygus 10 %.

3. METODO ESMĖ

Mikroelementai ekstrahuojami plakant trąšas 20 ± 2 C temperatūros vandenyje.

Pastaba: ekstrahavimas yra empirinis, jis gali būti ir gali nebūti kiekybinis.

4. REAGENTAI

4.1 Skiestosios druskos rūgšties (HCl) tirpalas, apytiksliai 6 M.

Viena druskos rūgšties (d = 1,18 g/ml) dalis sumaišoma su viena dalimi vandens.

5. ĮRENGINIAI

5.1 Rotorinis maišytuvas, kurio apsisukimų skaičius – 35–40 aps./min.

5.2 pH-metras.

Pastaba: kai ekstrakte reikia nustatyti boro kiekį, nenaudojami borosilikatinio stiklo indai. Kadangi taikant šį metodą ekstraktas virinamas, geriau naudoti tefloninius arba silikatinio stiklo indus. Jei indai buvo plauti boratų turinčiais plovikliais, juos būtina gerai išplauti.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Žr. 1 metodą (Direktyva 77/535/EEB, OL L 213, 1977 8 22, p.1).

[1] OL L 281, 1989 9 30, p. 116.

7. PROCEDŪRA

7.1 Tiriamasis mėginys

Pasveriamas nuo 2 g iki 10 g trąšų, nelygu šiame produkte deklaruotas elemento kiekis. Pagal toliau pateiktą lentelę pagaminamas galutinis tirpalas, kuris, atitinkamai jį praskiedus, turi atitikti visų metodų matavimo ribas. Mėginius reikia sverti 1 mg tikslumu.

Deklaruojamas mikroelemento kiekis trąšose (%)	< 0,01	0,01< 5	≥ 5–10
Mėginio masė (g)	10	5	2
Elemento masė mėginyje (mg)	1	0,5–250	100–200
Ekstrakto tūris V (ml)	250	500	500
Elemento koncentracija ekstrakte (mg/l)	4	1–500	200–400

Mėginys suberiamas į 250 ml arba 500 ml kolbą (pagal lentelę).

7.2 Tirpalo paruošimas

Į 250 ml kolbą įpilama apytiksliai 200 ml vandens arba į 500 ml kolbą – 400 ml vandens.

Kolba gerai užkemšama ir smarkiai pakratoma, kad mėginys pasiskirstytų. Paskui 30 minučių maišoma rotoriniame maišytuve.

Praskiedžiama vandeniu iki žymės ir gerai sumaišoma.

7.3 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Tirpalas nedelsiant perfiltruojamas į švarią, sausą kolbą. Kolbą užkemšama. Mikroelemento kiekis nustatomas nedelsiant po filtravimo.

NB: jei filtratas laipsniškai susidrumsčia, V_e tūrio kolboje paruošiamas kitas ekstraktas pagal 7.1. ir 7.2 punktuose aprašytą procedūrą. Ekstraktas filtruojamas į W tūrio kalibruotą kolbą, kuri prieš tai buvo išdžiovinta ir į kurią įpilta 5,00 ml skiestosios druskos rūgšties (4.1). Filtratas renkamas iki kalibruotos kolbos žymės. Kruopščiai sumaišoma.

Šiomis sąlygomis V vertė skaičiuojama pagal formulę:

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

Skiedimo rezultatų išraiška priklauso nuo V vertės.

8. NUSTATYMAS

Kiekvieno mikroelemento kiekis nustatomas alikvotinėse dalyse, nurodytose kiekvieno mikroelemento analizės metodo aprašyme.

Prireikus pagal 9.3 metodą iš ekstrakto alikvotinės dalies pašalinamos organinės medžiagos bei chelatai ar kompleksus sudarančios medžiagos. Jei mikroelementas nustatomas atominės absorbcijos spektrometriniu metodu, šių medžiagų pašalinimo gali neprireikti.

9.3 metodas

ORGANINIŲ JUNGINIŲ PAŠALINIMAS IŠ TRĄŠŲ EKSTRAKTŲ

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina organinių junginių šalinimo iš trąšų ekstraktų procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma trąšų, kuriose esamą bendrąjį ir (arba) vandenyje tirpiojo mikroelemento kiekį, būtina deklaruoti pagal Direktyvą 89/530/EEB, mėginių ekstraktams, gautiems pagal 9.1 ir 9.2 metodus, analizuoti.

Pastaba: nedideli organinių medžiagų kiekiai paprastai neturi įtakos, kai naudojamas atominės absorbcijos spektrometrinis metodas.

3. METODO ESMĖ

Organiniai junginiai ekstrakto alikvotinėje dalyje oksiduojami vandenilio peroksidu.

4. REAGENTAI

4.1 Skiestosios druskos rūgšties (HCl) tirpalas, apytiksliai 0,5 M.

Viena dalis druskos rūgšties (d = 1,18 g/ml) dalis sumaišoma su 20 dalių vandens.

4.2 Vandenilio peroksido tirpalas (30 % H_2O_2, d = 1,11 g/ml), be mikroelementų.

5. ĮRENGINIAI

Elektrinė viryklė su temperatūros reguliatoriumi

6. PROCEDŪRA

25 ml ekstrakto tirpalo, pagaminto 9.1 arba 9.2 metodu, supilama į 100 ml laboratorinę stiklinę. Jei ekstrahuojama pagal 9.2 metodą, į laboratorinę stiklinę su ekstrakto tirpalu įpilama 5 ml skiestosios druskos rūgšties (4.1). Tada įpilama 5 ml vandenilio peroksido tirpalo (4.2). Laboratorinė stiklinė uždengiama laikrodiniu stiklu. Leidžiama oksiduotis kambario temperatūroje apie valandą, tada tirpalas užvirinamas, laipsniškai stiprinant šildymą, ir pusvalandį pavirinamas. Jei reikia, tirpalą atvėsinus dar įpilama 5 ml vandenilio peroksido. Tuomet vėl pavirinama, kad būtų pašalintas vandenilio peroksido perteklius. Leidžiama atvėsti ir, kiekybiškai perpylus į 50 ml matavimo kolbą, praskiedžiama iki žymės. Jei reikia, perfiltruojama.

Į šį skiedimą reikia atsižvelgti imant alikvotines dalis ir apskaičiuojant mikroelemento kiekį procentais.

9.4 metodas

MIKROELEMENTŲ NUSTATYMAS TRĄŠŲ EKSTRAKTUOSE ATOMINĖS ABSORBCIJOS SPEKTROMETRINIU METODU

(BENDROJI PROCEDŪRA)

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina kai kurių mikroelementų kiekio trąšų ekstraktuose nustatymo atominės absorbcijos spektrometriniu metodu bendrąją procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma trąšų, kuriose esamą bendrąjį ir (arba) vandenyje tirpiojo mikroelemento kiekį būtina deklaruoti pagal Direktyvą 89/530/EEB, mėginių ekstraktams, gautiems pagal 9.1 ir 9.2 metodus, analizuoti.

Šios procedūros taikymas įvairiems mikroelementams yra detaliai aprašytas specialiuose kiekvieno elemento analizės metodo aprašymuose.

Pastaba: nedideli organinių medžiagų kiekiai paprastai neturi įtakos, kai naudojamas atominės absorbcijos spektrometrinis metodas.

3. METODO ESMĖ

Po to, kai prireikus ekstraktas apdorojamas, siekiant sumažinti ar pašalinti trukdančias chemines medžiagas jis skiedžiamas taip, kad jo koncentracija atitiktų optimalias spektrometro matavimo ribas tokiame bangų ilgyje, kuris tinka konkrečiam mikroelementui nustatyti.

4. REAGENTAI

4.1 Skiestosios druskos rūgšties (HCl) tirpalas, apytiksliai 6 M.

Viena druskos rūgšties (d = 1,18 g/ml) dalis sumaišoma su 1 dalimi vandens.

4.2 Skiestosios druskos rūgšties (HCl) tirpalas, apytiksliai 0,5 M.

Viena druskos rūgšties (d = 1,18 g/ml) dalis sumaišoma su 20 dalių vandens.

4.3 Lantano druskos tirpalai (10 g/l lantano).

Šis reagentas naudojamas kobaltui, geležiai, manganui ir cinkui nustatyti. Jį galima paruošti vienu iš šių būdų:

a) tirpinant lantano oksidą druskos rūgštyje (4.1). Į vieno litro matavimo kolbą įpilama 150 ml vandens ir suberiama 11,73 g lantano oksido (La_20_3) ir įpilama 120 ml 6 M druskos rūgšties (4.1). Medžiagai ištirpus praskiedžiama vandeniu iki 1 litro. Gerai sumaišoma. Gaunamas apytiksliai 0,5 M tirpalas druskos rūgštyje; arba

b) naudojant lantano chlorido, sulfato arba nitrato tirpalus. 150 ml vandens ištirpinama 26,7 g lantano chlorido heptahidrato ($LaCL_3$ $7H_20$) arba 31,2 g lantano nitrato heksahidrato [$La(N0_3)_3$ $6H_20$] arba 26,2 g lantano sulfato nonahidrato ($La_2(S0_4)_3$ $9H_20$), tada įpilama 85 ml 6 M druskos rūgšties (4.1). Medžiagoms ištirpus praskiedžiama vandeniu iki vieno litro. Gerai sumaišoma. Gaunamas apytiksliai 0,5 M tirpalas druskos rūgštyje.

4.4 Kalibravimo tirpalai

Kaip paruošti šiuos tirpalus nurodyta kiekvieno konkretaus mikroelemento analizės metodo aprašyme.

5. PRIETAISAS

Atominės absorbcijos spektrometras, kuriame yra šaltiniai, skleidžiantys tiriamiems mikroelementams būdingą spinduliavimą.

Laborantas privalo laikytis gamintojo instrukcijų ir gerai mokėti naudotis prietaisu. Prietaisas turi turėti fono koregavimo įtaisą, kad juo būtų galima naudotis visais būtinais atvejais (Co ir Zn). Naudojamos dujos yra oras ir acetilenas.

6. TIRIAMOJO TIRPALO PARUOŠIMAS

6.1 Ekstraktų tirpalų, turinčių tiriamuosius elementus, paruošimas.

Žr. 9.1 ir (arba) 9.2 metodą, jei tinka, – 9.3 metodą.

6.2 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Ekstrakto, gauto pagal 9.1, 9.2 arba 9.3 metodą, alikvotinė dalis atskiedžiama vandeniu ir (arba) druskos rūgštimi (4.1) arba (4.2) taip, kad mikroelemento koncentracija galutiniame tiriamajame tirpale būtų kalibravimo tirpalų koncentracijų ribose (7.2), ir druskos rūgšties koncentracija būtų ne mažesnė kaip 0,5 M ir ne didesnė kaip 2,5 M. Gali prireikti skiesti tirpalą kelis kartus.

Galutinio tiriamojo tirpalo, gauto skiedžiant ekstraktą, alikvotinė dalis, kurios tūris (a) ml, supilama į 100 ml matavimo kolbą. Nustatant kobalto, geležies, mangano ar cinko kiekį, pripilama 10 ml lantano druskos tirpalo (4.3). Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) ir gerai sumaišoma. Gautas galutinis matavimo tirpalas. D bus skiedimo koeficientas.

7. PROCEDŪRA

7.1 Tuščiojo tirpalo paruošimas

Tuščiasis tirpalas paruošiamas pakartojant visą procedūrą, pradedant ekstrahavimu, tačiau be trąšų mėginio.

7.2 Kalibravimo tirpalų paruošimas

Iš darbinio kalibravimo tirpalo, paruošto pagal kiekvienam mikroelementui nurodytą metodą, 100 ml matavimo kolbose paruošiami ne mažiau kaip penki didėjančios koncentracijos kalibravimo tirpalai, atitinkantys optimalias spektrometro matavimo ribas. Jei reikia, druskos rūgšties koncentracija keičiama taip, kad ji kiek galima labiau atitiktų atskiesto tiriamojo tirpalo koncentraciją (6.2). Nustatant kobalto, geležies, mangano arba cinko kiekį, pripilama 10 ml to paties lantano druskos tirpalo (4.3), kuris naudojamas (6.2). Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) ir gerai sumaišoma.

7.3 Nustatymas

Paruošiamas spektrometras (5) ir nustatomas bangos ilgis, nurodytas konkretaus mikroelemento nustatymo metodo aprašyme.

Tris kartus paeiliui išpurškiami kalibravimo tirpalai (7.2), tiriamasis tirpalas (6.2) ir tuščiasis tirpalas (7.1), po kiekvieno įpurškimo užrašomas matavimo rezultatas, o įsiurbimo kapiliaras praplaunamas distiliuotu vandeniu.

Nubrėžiama kalibravimo kreivė, kiekvieno kalibravimo tirpalo spektrometro parodymų vidutines vertes (kaip nurodyta 7.2 punkte) pažymint ordinačių ašyje, o atitinkamas mikroelemento koncentracijas, išreikštas µg/ml, – abscisių ašyje.

Pagal šią kreivę nustatoma tam tikro mikroelemento koncentracija tiriamajame tirpale x_s (6.2) ir tuščiajame tirpale x_b (7.1), išreikšta µg/ml.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Mikroelemento kiekis procentais (E) trąšose apskaičiuojamas:

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

Jei naudotas 9.3 metodas:

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

kur:

E nustatytas mikroelemento kiekis trąšose, procentais;

x_s koncentracija tiriamajame tirpale (6.2) µg/ml;

x_b koncentracija tuščiajame tirpale (7.1) µg/ml;

V 9.1 arba 9.2 metodu pagaminto ekstrakto tūris ml;

D skiedimo koeficientas, atitinkantis skiedimą pagal šio metodo 6.2 punktą;

M tiriamojo mėginio, paimto pagal 9.1 arba 9.2 metodą, masė g.

Skiedimo koeficientas D,

jei (a_1), (a_2), (a_3), … (a_i) ir (a) yra alikvotinės dalys, o jas praskiedus atitinkami tūriai ml (v_1), (v_2), (v_3), … (v_i) ir (100), apskaičiuojamas:

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

9.5. metodas

BORO NUSTATYMAS TRĄŠŲ EKSTRAKTUOSE SPEKTROFOTOMETRINIU METODU SU AZOMETINU–H

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina boro kiekio trąšų ekstraktuose nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma trąšų, kuriose esamą bendrąjį ir (arba) vandenyje tirpiojo boro kiekį būtina deklaruoti pagal Direktyvą 89/530/EEB, mėginių ekstraktams, gautiems pagal 9.1 ir 9.2 metodus, analizuoti.

3. METODO ESMĖ

Azometino–H tirpale borato jonai sudaro geltonos spalvos kompleksą, kurio koncentracija nustatoma naudojant molekulinės absorbcijos spektrometrinį metodą, esant bangos ilgiui 410 nm. Trukdantys jonai maskuojami su EDTR.

4. REAGENTAI

4.1 EDTR buferinis tirpalas

Į 500 ml matavimo kolbą, kurioje yra 300 ml vandens, įdedama:

— 75 g amonio acetato (NH_4OOCCH_3),

— 10 g etilendiamino tetraacto rūgšties dinatrio druskos (Na_2EDTR),

— 40 ml acto rūgšties (CH_3COOH; d = 1,05 g/ml).

Praskiedžiama vandeniu ir gerai sumaišoma. Tirpalo pH, patikrintas naudojant stiklo elektrodą, turi būti 4,8 ± 0,1.

4.2 Azometino–H tirpalas.

Į 200 ml matavimo kolbą įdedama:

— 10 ml buferinio tirpalo (4.1),

— 400 mg azometino–H ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$),

— 2 g askorbo rūgšties ($C_6H_8O_6$).

Praskiedžiama ir gerai sumaišoma. Neruošiama didelių šio reagento kiekių, nes jis išsilaiko tik keletą dienų.

4.3 Boro kalibravimo tirpalai.

4.3.1 Boro pradinis tirpalas (100 µg/ml)

0,5719 g boro rūgšties (H_3BO_3) ištirpinama vandenyje 1000 ml matavimo kolboje. Praskiedžiama vandeniu ir gerai išmaišoma. Perpilama į plastikinį butelį ir laikoma šaldytuve.

4.3.2 Boro darbinis tirpalas (10 µg/ml)

50 ml pradinio boro tirpalo (4.3.1) įpilama į 500 ml matavimo kolbą. Praskiedžiama vandeniu ir gerai išmaišoma.

5. PRIETAISAS

Spektrometras, pritaikytas matuoti molekulinę absorbciją, esant bangos ilgiui 410 nm, su kiuvetėmis, kurių pralaidaus šviesai sluoksnio storis 10 mm.

6. TIRIAMOJO TIRPALO PARUOŠIMAS

6.1 Boro tirpalo paruošimas

Žr. 9.1 ir (arba) 9.2 metodus, jei tinka, – 9.3 metodą.

6.2 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Ekstrakto alikvotinė dalis (6.1) praskiedžiama taip, kad boro koncentracija ekstrakte būtų tokia, kaip nurodyta 7.2. Gali prireikti skiesti du kartus iš eilės. D bus skiedimo koeficientas.

6.3 Tikrinamojo tirpalo paruošimas

Jeigu tiriamasis tirpalas (6.2) yra spalvotas, paruošiamas tikrinamasis tirpalas, į plastikinę kolbą įpilant 5 ml tiriamojo tirpalo (6.2), 5 ml EDTR buferinio tirpalo (4.1), 5 ml vandens ir gerai išmaišant.

7. PROCEDŪRA

7.1 Tuščiojo tirpalo paruošimas

Tuščiasis tirpalas paruošiamas pakartojant visą procedūrą, pradedant nuo ekstrahavimo, be trąšų mėginio.

7.2 Kalibravimo tirpalų paruošimas

0, 5, 10, 15, 20 ir 25 ml darbinio tirpalo (4.3.2) supilstoma į 100 ml matavimo kolbas. Praskiedžiama vandeniu ir gerai išmaišoma. Šiuose tirpaluose yra nuo 0 µg/ml iki 2,5 µg/ml boro.

7.3 Spalvotų junginių susidarymas

Į plastikines kolbas perpilama po 5 ml kalibravimo tirpalų (7.2), tiriamųjų tirpalų (6.2) ir tuščiojo tirpalo (7.1). Pripilama 5 ml EDTR buferinio tirpalo (4.1), 5 ml azometino–H tirpalo (4.2).

Gerai išmaišoma ir laikoma tamsoje nuo 2,5 val. iki 3 val., kad tirpalas pasidarytų spalvotas.

7.4 Matavimas

Išmatuojama tirpalų, gautų pagal 7.3 punktą, absorbcija ir, prireikus, palyginamojo tirpalo (6.3) absorbcija vandens atžvilgiu, esant bangos ilgiui 410 nm. Kiuvetės praplaunamos vandeniu prieš kiekvieną matavimą.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Nubrėžiama kalibravimo kreivė, abscisių ašyje pažymint kalibravimo tirpalų koncentraciją (7.2), o ordinačių ašyje – absorbcijos vertę, išmatuotą spektrofotometru (7.4).

Pagal kalibravimo kreivę nustatoma boro koncentracija tuščiajame tirpale (7.1), boro koncentracija tiriamajame tirpale (6.2) ir, jei tiriamasis tirpalas spalvotas, patikslinta tiriamojo tirpalo koncentracija. Norint apskaičiuoti pastarąją, iš tiriamojo tirpalo absorbcijos (6.2) atimama tikrinamojo tirpalo absorbcija (6.3) ir nustatoma patikslinta tiriamojo tirpalo koncentracija. Tiriamojo tirpalo koncentracija (6.2), patikslinta arba nepatikslinta, pažymima $X(x_s)$, o tuščiojo tirpalo – (x_b).

Boro kiekis trąšose apskaičiuojamas:

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

Jeigu naudojamas 9.3 metodas:

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

kur:

B boro kiekis trąšose, procentais;

x_s koncentracija tiriamajame tirpale (6.2), kuri buvo arba nebuvo patikslinta, µg/ml;

x_b koncentracija tuščiajame tirpale (7.1) µg/ml;

V ekstrakto tūris, gautas pagal 9.1 arba 9.2 metodus, ml;

D skiedimo (6.2) koeficientas;

M mėginio, paimto pagal 9.1 arba 9.2 metodą, masė g.

Skiedimo koeficientas D, jei (a_1) ir (a_2) yra viena po kitos paimtos alikvotinės dalys, o jas praskiedus atitinkamais tūriais ml (v_1) ir (v_2), apskaičiuojamas:

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

9.6. metodas

KOBALTO NUSTATYMAS TRĄŠŲ EKSTRAKTUOSE ATOMINĖS ABSORBCIJOS SPETROMETRINIU METODU

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina kobalto kiekio nustatymo trąšų ekstraktuose procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma trąšų, kuriose esamą bendrąjį ir (arba) vandenyje tirpiojo kobalto kiekį, būtina deklaruoti pagal Direktyvą 89/530/EEB, mėginių ekstraktams, gautiems pagal 9.1 ir 9.2 metodus, analizuoti.

3. METODO ESMĖ

Tinkamai apdorojus ir atskiedus ekstraktus kobalto kiekis nustatomas atominės absorbcijos spektrometriniu metodu.

4. REAGENTAI

4.1 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 6 M.

Žr. 9.4 metodą (4.1).

4.2 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 0,5 M.

Žr. 9.4 metodą (4.2).

4.3 Lantano druskos tirpalas (10 g/l lantano).

Žr. 9.4 metodą (4.3).

4.4 Kobalto kalibravimo tirpalai

4.4.1 Kobalto pradinis tirpalas (1000 µg/ml)

Į 250 ml tūrio laboratorinę stiklinę įdedama 1 g kobalto, pasverto 0,1 mg tikslumu, pripilama 25 ml 6 M druskos rūgšties (4.1) ir šildoma ant elektrinės kaitinimo plytelės, kol kobaltas visiškai ištirps. Tirpalui atvėsus, jis kiekybiškai perpilamas į 1000 ml matavimo kolbą. Praskiedžiamas vandeniu ir gerai išmaišomas.

4.4.2 Kobalto darbinis tirpalas (100 µg/ml)

20 ml pradinio tirpalo (4.4.1) įpilama į 200 ml matavimo kolbą. Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) ir gerai išmaišoma.

5. PRIETAISAS

Atominės absorbcijos spektrometras, kaip nurodyta 9.4 metodo 5 punkte. Įrenginys turi turėti šviesos šaltinį, kurio spinduliavimas būdingas kobaltui (240,7 nm).

6. TIRIAMOJO TIRPALO PARUOŠIMAS

6.1 Kobalto ekstrakto tirpalas

Žr. 9.1 ir (arba) 9.2 metodus, jei tinka – 9.3 metodą.

6.2 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (6.2). Tiriamasis tirpale turi būti 10 % (v/v) lantano druskos tirpalo, nurodyto 6.2.

7. PROCEDŪRA

7.1 Tuščiojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.1).

7.2 Kalibravimo tirpalų paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.2).

Tinkami matuoti kalibravimo tirpalai, turintys nuo 0 µg/ml iki 5 µg/ml kobalto, paruošiami supilstant 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ir 5 ml darbinio tirpalo (4.4.2) į 100 ml matavimo kolbas. Prireikus druskos rūgšties koncentracija keičiama taip, kad ji kuo labiau atitiktų koncentraciją tiriamajame tirpale (6.2). Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) ir gerai išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ir 5 µg/ml kobalto.

7.3 Nustatymas

Žr. 9.4 metodą (7.3). Spektrometras (5) paruošiamas matavimui, esant bangos ilgiui 240,7 nm.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Žr. 9.4 metodą (8).

Kobalto kiekis trąšose procentais apskaičiuojamas:

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

Jei naudojamas 9.3 metodas:

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

kur:

Co kobalto kiekis trąšose, procentais;

x_s tiriamojo tirpalo (6.2) koncentracija µg/ml;

x_b tuščiojo tirpalo (7.1.) koncentracija µg/ml;

V pagal 9.1 arba 9.2 metodą gauto ekstrakto tūris ml;

D skiedimo koeficientas, atitinkantis skiedimą pagal šio metodo 6.2 punktą;

M tiriamojo mėginio, paimto pagal 9.1 arba 9.2 metodą, masė g.

Skiedimo koeficientas D, jei (a_1), (a_2), (a_3), … (a_i) ir (a) yra alikvotinės dalys, o jas praskiedus atitinkami tūriai ml (v_1), (v_2), (v_3), … (v_i) ir (100), apskaičiuojamas:

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

9.7 metodas

VARIO NUSTATYMAS TRĄŠŲ EKSTRAKTUOSE ATOMINĖS ABSORBCIJOS SPETROMETRINIU METODU

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina vario kiekio nustatymo trąšų ekstraktuose procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma trąšų, kuriose esamą bendrąjį ir (arba) vandenyje tirpiojo vario kiekį būtina deklaruoti pagal Direktyvą 89/530/EEB, mėginių ekstraktams, gautiems pagal 9.1 ir 9.2 metodus, analizuoti.

3. METODO ESMĖ

Tinkamai apdorojus ir atskiedus ekstraktus, vario kiekis nustatomas atominės absorbcijos spektrometriniu metodu.

4. REAGENTAI

4.1 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 6 M.

Žr. 9.4 metodą (4.1).

4.2 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 0,5 M.

Žr. 9.4 metodą (4.2).

4.3 Vandenilio peroksido tirpalas (30 % H_2O_2, d = 1,11 g/ml), be mikroelementų.

4.4 Vario kalibravimo tirpalai.

4.4.1 Vario pradinis tirpalas (1000 µg/ml).

Į 250 ml laboratorinę stiklinę įdedama 1 g vario, pasverto 0,1 mg tikslumu, pripilama 25 ml 6 M druskos rūgšties (4.1), 5 ml vandenilio peroksido tirpalo (4.3) ir šildoma ant elektrinės viryklės, kol varis visiškai ištirps. Tirpalas kiekybiškai perpilamas į 1 000 ml matavimo kolbą. Praskiedžiama vandeniu ir gerai išmaišoma.

4.4.2 Vario darbinis tirpalas (100 µg/ml).

20 ml pradinio tirpalo (4.4.1) įpilama į 200 ml matavimo kolbą. Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) ir gerai išmaišoma.

5. PRIETAISAS

Atominės absorbcijos spektrometras: žr. 9.4 metodą (5). Įrenginys turi turėti šviesos šaltinį, kurio spindulivimas būdingas variui (324,8 nm).

6. TIRIAMOJO TIRPALO PARUOŠIMAS

6.1 Vario ekstrakto tirpalas

Žr. 9.1 ir (arba) 9.2 metodus, jei tinka, – 9.3 metodą.

6.2 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (6.2).

7. PROCEDŪRA

7.1 Tuščiojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.1).

7.2 Kalibravimo tirpalų paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.2).

Tinkami matuoti kalibravimo tirpalai, turintys nuo 0 µg/ml iki 5 µg/ml vario, paruošiami supilstant 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ir 5 ml darbinio tirpalo (4.4.2) į 100 ml matavimo kolbas. Prireikus druskos rūgšties koncentracija keičiama taip, kad ji kuo labiau atitiktų koncentraciją tiriamajame tirpale (6.2). Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) ir gerai išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ir 5 µg/ml vario.

7.3 Nustatymas

Žr. 9.4 metodą (7.3). Spektrometras (5) paruošiamas matavimui, esant bangos ilgiui 324,8 nm.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Žr. 9.4 metodą (8).

Vario kiekis trąšose procentais apskaičiuojamas:

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

Jei naudojamas 9.3 metodas:

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

kur:

Cu vario kiekis trąšose, procentais;

x_s tiriamojo tirpalo (6.2) koncentracija µg/ml;

x_b tuščiojo tirpalo (7.1) koncentracija µg/ml;

V pagal 9.1 arba 9.2 metodą gauto ekstrakto tūris ml;

D skiedimo koeficientas, atitinkantis skiedimą pagal šio metodo 6.2 punktą;

M tiriamojo mėginio, paimto pagal 9.1 arba 9.2 metodą, masė g.

Skiedimo koeficientas D, jei (a_1), (a_2), (a_3), … (a_i) ir (a) yra alikvotinės dalys, o jas praskiedus atitinkami tūriai ml (v_1), (v_2), (v_3), … (v_i) ir (100), apskaičiuojamas:

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

9.8 metodas

GELEŽIES NUSTATYMAS TRĄŠŲ EKSTRAKTUOSE ATOMINĖS ABSORBCIJOS SPETROMETRINIU METODU

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina geležies kiekio nustatymo trąšų ekstraktuose procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma trąšų, kuriose esamą bendrosios ir (arba) vandenyje tirpios geležies kiekį reikia deklaruoti pagal Direktyvą 89/530/EEB, mėginių ekstraktams, gautiems pagal 9.1 ir 9.2 metodus, analizuoti.

3. METODO ESMĖ

Tinkamai apdorojus ir atskiedus ekstraktą, geležies kiekis nustatomas atominės absorbcijos spektrometriniu metodu.

4. REAGENTAI

4.1 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 6 M.

Žr. 9.4 metodą (4.1).

4.2 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 0,5 M.

Žr. 9.4 metodą (4.2).

4.3 Vandenilio peroksido tirpalas (30 % H_2O_2, d = 1,11 g/ml), be mikroelementų.

4.4 Lantano druskos tirpalas (10 g/l lantano).

Žr. 9.4 metodą (4.3).

4.5 Geležies kalibravimo tirpalas.

4.5.1 Geležies pradinis tirpalas (1000 µg/ml).

Į 500 ml laboratorinę stiklinę įdedamas 1 g grynos geležies vielos, pasvertos 0,1 mg tikslumu, pripilama 200 ml druskos rūgšties 6 M tirpalo (4.1) ir 15 ml vandenilio peroksido tirpalo (4.3). Pakaitinama ant elektrinės viryklės, kol geležis visiškai ištirps. Tirpalui atvėsus, jis kiekybiškai perpilamas į 1000 ml matavimo kolbą. Praskiedžiama vandeniu iki žymės ir gerai išmaišoma.

4.5.2 Geležies darbinis tirpalas (100 µg/ml).

20 ml pradinio tirpalo (4.5.1) įpilama į 200 ml matavimo kolbą. Praskiedžiama iki žymės 0,5 M druskos rūgšties tirpalu (4.2) ir gerai sumaišoma.

5. PRIETAISAS

Atominės absorbcijos spektrometras: žr. 9.4 metodą (5). Prietaisas turi turėti šviesos šaltinį, kurio spinduliavimas būdingas geležiai (248,3 nm).

6. TIRIAMOJO TIRPALO PARUOŠIMAS

6.1 Geležies ekstrakto tirpalas.

Žr. 9.1 ir (arba) 9.2 metodus, jei tinka, – 9.3 metodą.

6.2 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (6.2). Tiriamasis tirpalas turi turėti 10 % (v/v) lantano druskos tirpalo.

7. PROCEDŪRA

7.1 Tuščiojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.1). Tiriamasis tirpalas turi turėti 10 % (v/v) lantano druskos tirpalo, kaip nurodyta 6.2.

7.2 7.2. Kalibravimo tirpalų paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.2).

Tinkami matuoti tirpalai, turintys geležies nuo 0 µg/ml iki 10 µg/ml, paruošiami supilsčius 0, 2, 4, 6, 8 ir 10 ml darbinio tirpalo (4.5.2) į 100 ml matavimo kolbas. Prireikus druskos rūgšties koncentracija keičiama taip, kad kiek galint labiau atitiktų jos koncentraciją tiriamajame tirpale. Pripilama 10 ml lantano druskos tirpalo, naudojamo 6.2. Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) ir gerai išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 0, 2, 4, 6, 8 ir 10 µg/ml geležies.

7.3 Nustatymas

Žr. 9.4 metodą (7.3). Spektrometras (5) paruošiamas matuoti, esant bangos ilgiui 248,3 nm.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Žr. 9.4 metodą (8).

Geležies kiekis trąšose procentais apskaičiuojamas:

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

Jei naudojamas 9.3 metodas:

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

kur:

Fe geležies kiekis trąšose, procentais;

x_s tiriamojo tirpalo (6.2) koncentracija µg/ml;

x_b tuščiojo tirpalo (7.1) koncentracija µg/ml;

V pagal 9.1 arba 9.2 metodą gauto ekstrakto tūris ml;

D skiedimo koeficientas, atitinkantis skiedimą pagal šio metodo 6.2 punktą;

M tiriamojo mėginio, paimto pagal 9.1 arba 9.2 metodą, masė g.

Skiedimo koeficientas D, jei (a_1), (a_2), (a_3), … (a_i) ir (a) yra alikvotinės dalys, o jas praskiedus atitinkami tūriai ml (v_1), (v_2), (v_3), … (v_i) ir (100), apskaičiuojamas:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \ldots\ldots\ldots \times (v_i/a_i) \times (100/a).$$

9.9 metodas

MANGANO NUSTATYMAS TRĄŠŲ EKSTRAKTUOSE ATOMINĖS ABSORBCIJOS SPETROMETRINIU METODU

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina mangano kiekio nustatymo trąšų ekstraktuose procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma trąšų, kuriose esamą bendrąjį ir (arba) vandenyje tirpiojo mangano kiekį reikia deklaruoti pagal Direktyvą 89/530/EEB, mėginių ekstraktams, gautiems pagal 9.1 ir 9.2 metodus, analizuoti.

3. METODO ESMĖ

Tinkamai apdorojus ir atskiedus ekstraktą, mangano kiekis nustatomas atominės absorbcijos spektrometriniu metodu.

4. REAGENTAI

4.1 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 6 M.

Žr. 9.4 metodą (4.1).

4.2 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 0,5 M.

Žr. 9.4 metodą (4.2).

4.3 Lantano druskos tirpalai (10 g/l lantano).

Žr. 9.4 metodą (4.3).

4.4 Mangano kalibravimo tirpalai.

4.4.1 Mangano pradinis tirpalas (1000 µg/ml).

Į 250 ml laboratorinę stiklinę įdedama 1 g mangano, pasverto 0,1 mg tikslumu, pripilama 25 ml 6 M druskos rūgšties (4.1). Šildoma ant elektrinės viryklės, kol manganas visiškai ištirps. Tirpalui atvėsus, jis kiekybiškai perpilamas į 1000 ml matavimo kolbą. Praskiedžiama vandeniu ir gerai išmaišoma.

4.4.2 Mangano darbinis tirpalas (100 µg/ml).

Į 200 ml matavimo kolbą įpilama 20 ml pradinio tirpalo (4.4.1). Praskiedžiama 0,5 M druskos rūgšties tirpalu (4.2) ir gerai išmaišoma.

5. PRIETAISAS

Atominės absorbcijos spektrometras: žr. 9.4 metodą (5). Prietaisas turi turėti šviesos šaltinį, kurio spinduliavimas būdingas manganui (279,6 nm).

6. TIRIAMOJO TIRPALO PARUOŠIMAS

6.1 Mangano ekstrakto tirpalas

Žr. 9.1 ir (arba) 9.2 metodus, jei tinka, – 9.3 metodą

6.2 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (6.2). Tiriamajame tirpale turi būti 10 % (v/v) lantano druskos tirpalo (4.3).

7. PROCEDŪRA

7.1 Tuščiojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.1). Tiriamajame tirpale turi būti 10 % (v/v) lantano druskos tirpalo, naudojamo 6.2.

7.2 Kalibravimo tirpalų paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.2)

Tinkami matuoti spektrometru tirpalai, turintys nuo 0 μg/ml iki 5 μg/ml mangano, paruošiami supilsčius 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ir 5 ml darbinio tirpalo (4.4.2) į 100 ml matavimo kolbas. Prireikus druskos rūgšties koncentracija keičiama taip, kad ji kuo labiau atitiktų koncentraciją tiriamajame tirpale. Į kiekvieną kolbą pripilama 10 ml lantano druskos tirpalo, naudojamo 6.2. Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) ir gerai išmaišoma. Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ir 5 μg/ml mangano.

7.3 Matavimas

Žr. 9.4 metodą (7.3). Spektrometras (5) paruošiamas matavimui, esant bangos ilgiui 279,6 nm.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Žr. 9.4 metodą (8).

Mangano kiekis trąšose procentais apskaičiuojamas:

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

Jei naudojamas 9.3 metodas:

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

kur:

Mn mangano kiekis trąšose, procentais;

x_s tiriamojo tirpalo (6.2) koncentracija μg/ml;

x_b tuščiojo tirpalo (7.1) koncentracija μg/ml;

V pagal 9.1 arba 9.2 metodą gauto ekstrakto tūris ml;

D skiedimo koeficientas, atitinkantis skiedimą pagal šio metodo 6.2 punktą;

M tiriamojo mėginio, paimto pagal 9.1 arba 9.2 metodą, masė g.

Skiedimo koeficientas D, jei (a_1), (a_2), (a_3), … (a_i) ir (a) yra alikvotinės dalys, o jas praskiedus atitinkami tūriai ml (v_1), (v_2), (v_3), … (v_i) ir (100), apskaičiuojamas:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \ldots\ldots\ldots \times (v_i/a_i) \times (100/a).$$

9.10 metodas

MOLIBDENO NUSTATYMAS TRĄŠŲ EKSTRAKTUOSE SPEKTROFOTOMETRINIU METODU SU AMONIO TIOCIANATU

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina molibdeno kiekio nustatymo trąšų ekstraktuose procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma trąšų, kuriose esamą bendrąjį ir (arba) vandenyje tirpiojo molibdeno kiekį reikia deklaruoti pagal Direktyvą 89/530/EEB, mėginių ekstraktams, gautiems pagal 9.1 ir 9.2 metodus, analizuoti.

3. METODO ESMĖ

Rūgščioje terpėje molibdenas (V) su SCN- jonais sudaro kompleksą $[MoO(SCN)_5]^-$.

Kompleksas išekstrahuojamas su n-butil acetatu. Trukdantys jonai, pavyzdžiui, geležies, lieka vandens fazėje. Geltonos apelsino spalvos intensyvumas nustatomas molekulinės absorbcijos spektrometriniu metodu, esant bangos ilgiui 470 nm.

4. REAGENTAI

4.1 Druskos rūgšties tirpalas (HCl) apytiksliai 6 M.

Žr. 9.4 metodą (4.1).

4.2 Vario tirpalas (70 mg/l) 1,5 M druskos rūgštyje.

1000 ml matavimo kolboje 250 ml druskos rūgšties 6 M tirpale ištirpinama 275 g vario sulfato ($CuSO_4\ 5H_2O$), pasverto 0,1 mg tikslumu. Praskiedžiama vandeniu ir gerai išmaišoma.

4.3 Askorbo rūgšties tirpalas (50 g/l).

1000 ml matavimo kolboje vandenyje ištirpinama 50 g askorbo rūgšties ($C_6H_8O_6$). Praskiedžiama vandeniu, gerai išmaišoma ir laikoma šaldytuve.

4.4 n-butilo acetatas.

4.5 Amonio tiocianato tirpalas, 0,2 M.

1000 ml matavimo kolboje vandenyje ištirpinama 15,224 g NH_4SCN. Praskiedžiama vandeniu; gerai išmaišoma ir laikoma tamsiame butelyje.

4.6 Alavo chlorido tirpalas (50 g/l) 2 M druskos rūgštyje.

Šis tirpalas turi būti visiškai skaidrus ir paruoštas prieš pat naudojimą. Jam paruošti reikia naudoti labai gryną alavo chloridą, kitaip tirpalas nebus skaidrus.

Norint paruošti 100 ml tirpalo 35 ml druskos rūgšties 6 M tirpale (4.1) ištirpinami 5 g ($SnCl_2 2H_2O$). Pripilama 10 ml vario tirpalo (4.2). Praskiedžiama vandeniu ir gerai išmaišoma.

4.7 Molibdeno kalibravimo tirpalai.

4.7.1 Molibdeno pradinis tirpalas (500 µg/ml).

1000 ml matavimo kolboje 6 M druskos rūgštyje (4.1) ištirpinama 0,920 g amonio molibdato [$(NH_4)\ 6Mo_7O_{24}\ 4H_2O$), pasverto 0,1 mg tikslumu. Praskiedžiama tuo pačiu tirpalu ir gerai išmaišoma.

4.7.2 Molibdeno tarpinis tirpalas (25 µg/ml).

Į 500 ml matavimo kolbą įpilama 25 ml pradinio tirpalo (4.7.1). Praskiedžiama 6 M druskos rūgštimi (4.1) ir gerai išmaišoma.

4.7.3 Molibdeno darbinis tirpalas (2,5 µg/ml).

Į 100 ml matavimo kolbą įpilama 10 ml tarpinio tirpalo (4.7.2). Praskiedžiama druskos rūgšties 6 M tirpalu (4.1) ir gerai išmaišoma.

5. ĮRENGINIAI

5.1 Molekulinės absorbcijos spektrometras su kiuvetėmis, kurių pralaidaus šviesai sluoksnio storis 20 mm, paruoštas matavimui, esant bangos ilgiui 470 nm.

5.2 200 ml arba 250 ml dalijamieji piltuvai.

6. TIRIAMOJO TIRPALO PARUOŠIMAS

6.1 Molibdeno ekstrakto tirpalas

Žr. 9.1 ir (arba) 9.2 metodus, jei tinka,– 9.3 metodą.

6.2 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Ekstrakto alikvotinė dalis (6.1) atskiedžiama druskos rūgšties 6 M tirpalu (4.1), kad gautųsi reikiama molibdeno koncentracija. D bus skiedimo koeficientas.

Į dalijamąjį piltuvėlį (5.2) įpilama ekstrakto tirpalo, turinčio nuo 1 µg iki 12 µg molibdeno, alikvotinė dalis. Praskiedžiama iki 50 ml druskos rūgšties 6 M tirpalu (4.1).

7. PROCEDŪRA

7.1 Tuščiojo tirpalo paruošimas

Tuščiasis tirpalas paruošiamas, pakartojant visą procedūrą, pradedant ekstrahavimu, be trąšų mėginio.

7.2 Kalibravimo tirpalų paruošimas

Paruošiami ne mažiau kaip 6 didėjančios koncentracijos kalibravimo tirpalai, geriausiai tinkantys matuoti spektrometru.

Nuo 0 µg iki 12,5 µg molibdeno turintys tirpalai paruošiami į dalijamuosius piltuvėlius (5.2) atitinkamai supilsčius 0, 1, 2, 3, 4 ir 5 ml darbinio tirpalo (4.7.3). Praskiedžiama iki 50 ml druskos rūgšties 6 M tirpalu (4.1). Piltuvėliuose atitinkamai yra 0, 2,5, 5, 7,5, 10 ir 12,5 µg molibdeno.

7.3 Komplekso sudarymas ir atskyrimas

Į kiekvieną dalijamąjį piltuvėlį (6.2, 7.1 ir 7.2) toliau nurodyta tvarka įpilama:

— 10 ml vario tirpalo (4.2),

— 20 ml askorbo rūgšties tirpalo (4.3).

Gerai išmaišoma ir palaukiama dvi ar tris minutes. Tada pripilama:

— 10 ml n–butil acetato(4.4), naudojant tikslią pipetę,

— 20 ml tiocianato tirpalo (4.5).

Kratant vieną minutę, kad kompleksas išsiekstrahuotų į organinę fazę; leidžiama fazėms atsiskirti, iš piltuvėlio išleidžiama visa vandens fazė ir išpilama; tada organinė fazė perplaunama:

— 10 ml alavo chlorido tirpalu (4.6).

Kratoma vieną minutę. Leidžiama fazėms atsiskirti ir iš piltuvėlio išleidžiama visa vandens fazė. Organinė fazė supilama į mėgintuvėlį; tai padeda atskirti suspenduotus vandens lašus.

7.4 Matavimas

Pagal 7.3 gautų tirpalų absorbcija išmatuojama, esant bangos ilgiui 470 nm, palyginimui naudojant 0 µg/ml molibdeno kalibravimo tirpalą (7.2).

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Nubrėžiama kalibravimo kreivė, abscisių ašyje pažymint molibdeno masę kalibravimo tirpaluose (7.2), išreikštą lg, o ordinačių ašyje – atitinkamas absorbcijos (7.4) vertes pagal spektrometro parodymus.

Pagal šią kreivę nustatoma molibdeno masė tiriamajame tirpale (6.2) ir tuščiajame tirpale (7.1). Šios masės atitinkamai pažymimos (x_s) ir (x_b).

Molibdeno kiekis trąšose procentais apskaičiuojamas:

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

Jei naudojamas 9.3 metodas:

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

kur:

Mo molibdeno kiekis trąšose, procentais;

a alikvotinės dalies, paimtos iš paskutiniojo skiestojo tirpalo (6.2), tūris ml;

x_s Mo masė tiriamajame tirpale (6.2) µg;

x_b Mo masė tuščiajame tirpale (7.1), kurio tūris atitinka tiriamojo tirpalo (6.2) alikvotinės dalies (a) tūrį lg;

V pagal 9.1 arba 9.2 metodą gauto ekstrakto, tūris ml;

D skiedimo koeficientas, atitinkantis skiedimą pagal šio metodo 6.2 punktą;

M mėginio, paimto pagal 9.1 arba 9.2 metodą, masė g.

Skiedimo koeficientas D, jei (a_1), (a_2) yra viena po kitos paimtos alikvotinės dalys o jas praskiedus atitinkamais tūriais ml (v_1), (v_2), apskaičiuojamas:

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

9.11 metodas

CINKO NUSTATYMAS TRĄŠŲ EKSTRAKTUOSE ATOMINĖS ABSORBCIJOS SPETROMETRINIU METODU

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina cinko kiekio nustatymo trąšų ekstraktuose procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Ši procedūra taikoma trąšų, kuriose esamą bendrąjį ir (arba) vandenyje tirpiojo cinko kiekį reikia deklaruoti pagal Direktyvą 89/530/EEB, mėginių ekstraktams, gautiems pagal 9.1 ir 9.2 metodus, analizuoti.

3. METODO ESMĖ

Tinkamai paruošus ir atskiedus ekstraktus, cinko kiekis nustatomas atominės absorbcijos spektrometriniu būdu.

4. REAGENTAI

4.1 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 6 M.

Žr. 9.4 metodą (4.1).

4.2 Druskos rūgšties tirpalas, apytiksliai 0,5 M.

Žr. 9.4 metodą (4.2).

4.3 Lantano druskos tirpalai (10 g/l lantano).

Žr. 9.4 metodą (4.3).

4.4 Cinko kalibravimo tirpalai.

4.4.1 Cinko pradinis tirpalas (1000 µg/ml)

1000 ml matavimo kolboje esančiuose 25 ml 6 M druskos rūgšties (4.1) ištirpinama 1 g miltelinio cinko arba jo granulių, pasvertų 0,1 mg tikslumu. Cinkui visiškai ištirpus, praskiedžiama vandeniu iki žymės ir kruopščiai išmaišoma.

4.4.2 Cinko darbinis tirpalas (100 µg/ml).

Į 200 ml matavimo kolbą įpilama 20 ml pradinio tirpalo (4.4.1). Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) ir gerai išmaišoma.

5. PRIETAISAS

Atominės absorbcijos spektrometras, žr. 9.4 metodą (5). Prietaisas turi turėti šviesos šaltinį, kurio spinduliavimas būdingas cinkui (213,8 nm). Matuojant spektrometru turi būti padaromos korekcijos pagal foną.

6. TIRIAMOJO TIRPALO PARUOŠIMAS

6.1 Cinko ekstrakto tirpalas

Žr. 9.1 ir (arba) 9.2 metodus, jei tinka, – 9.3 metodą.

6.2 Tiriamojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (6.2). Tiriamasis tirpalas turi turėti 10 % pagal tūrį lantano druskos tirpalo.

7. PROCEDŪRA

7.1 Tuščiojo tirpalo paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.1). Tuščiasis tirpalas turi turėti 10 % pagal tūrį lantano druskos tirpalo, naudojamo, kaip nurodyta 6.2 punkte.

7.2 Kalibravimo tirpalų paruošimas

Žr. 9.4 metodą (7.2).

Tinkami matuoti spektrometru tirpalai, turintys nuo 0 µg/ml iki 5 µg/ml cinko, paruošiami supilsčius 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ir 5 ml darbinio tirpalo (4.4.2) į 100 ml matavimo kolbas. Prireikus druskos rūgšties koncentracija keičiama taip, kad ji kuo labiau atitiktų koncentraciją tiriamajame tirpale. Į kiekvieną kolbą įpilama 10 ml lantano druskos tirpalo, naudojamo 6.2. Praskiedžiama druskos rūgšties 0,5 M tirpalu (4.2) iki 100 ml ir gerai sumaišoma.Šiuose tirpaluose atitinkamai yra 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ir 5 µg/ml cinko.

7.3 Nustatymas

Žr. 9.4 metodą (7.3). Spektrometras (5) paruošiamas matuoti, esant bangos ilgiui 213,8 nm.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Žr. 9.4 metodą (8).

Cinko kiekis trąšose procentais apskaičiuojamas:

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

Jei taikomas 9.3 metodas:

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

kur:

Zn cinko kiekis trąšose procentais;

x_s tiriamojo tirpalo (6.2) koncentracija µg/ml;

x_b tuščiojo tirpalo (7.1) koncentracija µg/ml;

V pagal 9.1 arba 9.2 metodą gauto ekstrakto tūris ml;

D skiedimo koeficientas, atitinkantis skiedimą pagal šio metodo 6.2 punktą;

M tiriamojo mėginio, paimto pagal 9.1 arba 9.2 metodą, masė g.

Skiedimo koeficientas D, jei (a_1), (a_2), (a_3), … (a_i) ir (a) yra alikvotinės dalys, o jas praskiedus atitinkami tūriai ml (v_1), (v_2), (v_3), … (v_i) ir (100), apskaičiuojamas:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \ldots\ldots\ldots \times (v_i/a_i) \times (100/a).“$$