31993L0001

7.5.1993 *DZIENNIK URZĘDOWY WSPÓLNOT EUROPEJSKICH* L 113/17

DYREKTYWA KOMISJI 93/1/EWG

z dnia 21 stycznia 1993 r.

zmieniająca dyrektywę 77/535/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do metod pobierania próbek i analizowania nawozów

(Metody analizy pierwiastków śladowych)

KOMISJA WSPÓLNOT EUROPEJSKICH,

uwzględniając Traktat ustanawiający Europejską Wspólnotę Gospodarczą,

uwzględniając dyrektywę Rady 76/116/EWG z dnia 18 grudnia 1975 r. sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do nawozów [1], ostatnio zmienioną dyrektywą 89/530/EWG [2], w szczególności jej art. 9 ust. 2,

a także mając na uwadze, co następuje:

artykuł 8a Traktatu ustala obszar bez wewnętrznych granic, na którym zapewniony jest swobodny przepływ towarów, osób, usług i kapitału;

dyrektywa 89/530/EWG uzupełnia i zmienia dyrektywę 76/116/EWG w odniesieniu do pierwiastków śladowych boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku w nawozach;

dyrektywa Komisji 77/535/EWG [3], ostatnio zmieniona dyrektywą 89/519/EWG [4], przewiduje urzędowe kontrole nawozów Wspólnoty w celu sprawdzenia zgodności z wymaganiami wynikającymi z przepisów wspólnotowych dotyczących jakości i składu nawozów; dyrektywa 77/535/EWG powinna być uzupełniona tak, aby nawozy, do których stosuje się dyrektywa 89/530/EWG, też mogły być sprawdzane;

uwzględniając zakres i skutki proponowanego działania, środki wspólnotowe przewidziane w niniejszej dyrektywie są nie tylko konieczne, ale niezbędne do uzyskania ustalonych celów, cele te nie mogą zostać osiągnięte przez Państwa Członkowskie indywidualnie i ich osiągnięcie na poziomie wspólnotowym jest już przewidziane w dyrektywie 76/116/EWG;

środki przewidziane w niniejszej dyrektywie są zgodne z opinią Komitetu ds. Dostosowania do Postępu Technicznego Dyrektyw w celu zniesienia barier technicznych w handlu nawozami,

PRZYJMUJE NINIEJSZĄ DYREKTYWĘ:

Artykuł 1

Tekst wymieniony w Załączniku do niniejszej dyrektywy dodaje się do załącznika II do dyrektywy 77/535/EWG.

Metody stosuje się do nawozów Wspólnoty do oznaczania każdego pierwiastka śladowego, którego zadeklarowana zawartość jest niższa lub równa 10 %.

Artykuł 2

1. Państwa Członkowskie wprowadzą w życie do dnia 31 grudnia 1993 r. przepisy niezbędne do wykonania niniejszej dyrektywy. Niezwłocznie powiadamiają one o tym Komisję.

Przepisy przyjęte przez Państwa Członkowskie zawierają odniesienie do niniejszej dyrektywy lub odniesienie to towarzyszy ich urzędowej publikacji. Metody dokonywania takiego odniesienia określane są przez Państwa Członkowskie.

[1] Dz.U. L 24 z 30.1.1976, str. 21.
[2] Dz.U. L 281 z 30.9.1989, str. 116.
[3] Dz.U. L 213 z 22.8.1977, str. 1.
[4] Dz.U. L 265 z 12.9.1989, str. 30.

2. Państwa Członkowskie przekazują Komisji teksty przepisów prawa krajowego, które przyjmują w dziedzinie objętej niniejszą dyrektywą.

Artykuł 3

Niniejsza dyrektywa skierowana jest do Państw Członkowskich.

Sporządzono w Brukseli, dnia 21 stycznia 1993 r.

W imieniu Komisji

Martin BANGEMANN

Członek Komisji

ZAŁĄCZNIK

„Metoda 9

PIERWIASTKI ŚLADOWE

Metoda 9.1

EKSTRAKCJA CAŁKOWITYCH PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH

1. ZAKRES

Metoda ta określa procedurę ekstrakcji następujących pierwiastków śladowych: całkowitego boru, całkowitego kobaltu, całkowitej miedzi, całkowitego żelaza, całkowitego manganu, całkowitego molibdenu i całkowitego cynku. Celem jest przeprowadzenie minimalnej liczby ekstrakcji, wykorzystując tam gdzie to możliwe ten sam ekstrakt do oznaczenia całkowitego poziomu każdego z pierwiastków wymienionych powyżej.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedura ta dotyczy nawozów EWG, objętych dyrektywą Rady 89/530/EWG [1], zawierających jeden lub więcej następujących pierwiastków śladowych: bor, kobalt, miedź, żelazo, mangan, molibden i cynk. Stosuje się ją do każdego pierwiastka śladowego, którego zadeklarowana zawartość jest mniejsza lub równa 10 %.

3. ZASADA

Rozpuszczenie we wrzącym rozcieńczonym kwasie solnym.

Uwaga: Ekstrakcja jest przeprowadzana metodą doświadczalną i może nie być ilościowa w zależności od produktu lub innych składników nawozu. W szczególności, w przypadku niektórych tlenków manganu, ekstrahowana ilość może być znacznie mniejsza niż całkowita ilość manganu, którą produkt zawiera. Na producentach nawozów spoczywa odpowiedzialność za zapewnienie, że zadeklarowana zawartość rzeczywiście odpowiada ilości ekstrahowanej zgodnie z warunkami odpowiednimi dla tej metody.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Rozcieńczyć roztwór kwasu solnego (HCl), około 6 M:

Zmieszać 1 objętość kwasu solnego (ρ = 1,18 g/ml) z 1 objętością wody.

4.2 Stężony roztwór amoniaku (NH_4OH, ρ = 0,9 g/ml)

5. APARATURA

Elektryczna płyta grzejna z regulacją temperatury.

Uwaga: Gdy ma być oznaczana zawartość boru w ekstrakcie, nie używać szkła borokrzemianowego. Ponieważ metoda wymaga gotowania, zaleca się teflon lub szkło kwarcowe. Dokładnie wypłukać naczynia szklane, jeśli były myte w detergentach zawierających borany.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1 (dyrektywa 77/535/EWG, Dz.U. L, 213 z 22.8.1977, str. 1).

7. PROCEDURA

7.1 Próbka analityczna

Wziąć pewną ilość nawozu, odważając 2–10 g, w zależności od zadeklarowanej zawartości pierwiastka w produkcie. Poniższą tabelę należy zastosować w celu uzyskania końcowego roztworu, który po odpowiednim rozcieńczeniu będzie się znajdował w zakresie pomiarowym dla każdej metody. Próbki powinny być ważone z dokładnością do 1 mg.

Zadeklarowana zawartość pierwiastków śladowych w nawozie (%)	10	5	2
< 0,01	Waga pierwiastków w próbce (mg)	1	0,5–250
0,01– < 5	100–200	Objętość ekstraktu (ml)	250
5–10	500	500	Stężenie pierwiastków w ekstrakcie (mg/l)
Waga próbki analitycznej g)	4	1–500	200–400

Umieścić próbkę w 250 ml zlewce.

[1] Dz.U. L 281 z 30.9.1989, str. 116.

7.2 Przygotowanie roztworu

Jeśli to konieczne, zwilżyć próbkę niewielką ilością wody, dodać ostrożnie małymi porcjami 10 ml rozcieńczonego kwasu solnego (4.1) na gram nawozu, następnie dodać około 50 ml wody. Przykryć zlewkę szkłem zegarkowym i wymieszać. Doprowadzić do wrzenia na płycie grzejnej i gotować przez 30 minut. Zostawić do schłodzenia, od czasu do czasu mieszając. Przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemnosci 250 lub 500 ml (patrz tabela). Uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Przefiltrować przez suchy filtr do suchego pojemnika. Odrzucić pierwszą porcję. Ekstrakt musi być doskonale klarowny.

Zaleca się przeprowadzenie oznaczeń bezzwłocznie na podwielokrotnych porcjach klarownego filtratu, jeśli nie, pojemniki powinny być zakorkowane.

Uwaga: Ekstrakty, w których ma być oznaczona zawartość boru: wyregulować pH między 4 a 6 za pomocą stężonego amoniaku (4.2).

8. OZNACZANIE

Oznaczanie każdego pierwiastka śladowego należy przeprowadzać na podwielokrotnych porcjach wskazanych w metodzie, dla każdego poszczególnego pierwiastka śladowego.

Jeśli to konieczne, usunąć organiczne chelatujące lub kompleksujące substancje z podwielokrotnej porcji ekstraktu, stosując metodę 9.3. W przypadku oznaczania za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej, także usuwanie może nie być konieczne.

Metoda 9.2

EKSTRAKCJA PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE

1. ZAKRES

Metoda ta określa procedurę ekstrahowania rozpuszczalnych w wodzie postaci następujących pierwiastków śladowych: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Celem jest przeprowadzenie minimalnej liczby ekstrakcji, wykorzystując tam gdzie to możliwe, ten sam ekstrakt do oznaczenia poziomu każdego z pierwiastków śladowych wymienionych powyżej.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedura ta dotyczy nawozów EWG, objętych dyrektywą 89/530/EWG, zawierających jeden lub więcej następujących pierwiastków śladowych: bor, kobalt, miedź, żelazo, mangan, molibden i cynk. Stosuje się ją do każdego pierwiastka śladowego, którego zadeklarowana zawartość jest mniejsza lub równa 10.

3. ZASADA

Pierwiastki śladowe są ekstrahowane przez wytrząsanie nawozu w wodzie w temperaturze 20 °C ± 2 °C.

Uwaga: Ekstrakcja jest przeprowadzana metodą doświadczalną i może być albo nie być ilościowa.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Rozcieńczyć roztwór kwasu solnego (HCl), około 6 M:

Wymieszać 1 objętość kwasu solnego (ρ = 1,18 g/ml) z 1 objętością wody.

5. APARATURA

5.1 Zestaw wstrząsarki obrotowej z około 35–40 obrotami na minutę.

5.2 Pehametr.

Uwaga: Gdy ma być oznaczana zawartość boru w ekstrakcie, nie używać szkła borokrzemianowego. Do tej ekstrakcji zaleca się teflon lub szkło kwarcowe. Dokładnie wypłukać naczynia szklane, jeśli były myte w detergentach zawierających borany.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1 (dyrektywa 77/535/EWG, Dz.U. L, 213 z 22.8.1977, str. 1).

7. PROCEDURA

7.1 Próbka analityczna

Wziąć pewną ilość nawozu, odważając 2–10 g, w zależności od zadeklarowanej zawartości pierwiastka w produkcie. Poniższą tabelę należy zastosować w celu uzyskania końcowego roztworu, który po odpowiednim rozcieńczeniu będzie się znajdował w zakresie pomiarowym dla każdej metody. Próbki powinny być ważone z dokładnością do 1 mg.

Zadeklarowana zawartość pierwiastków śladowych w nawozie (%)	10	5	2
< 0,01	Waga pierwiastków w analitycznej próbce (mg)	1	0,5–250
0,01– < 5	100–200	Objętość ekstraktu (ml)	250
5–10	500	500	Stężenie pierwiastków w ekstrakcie (mg/l)
Waga próbki analitycznej g)	4	1–500	200–400

Umieścić próbkę w kolbie o pojemności 250 lub 500 ml (zgodnie z tabelą).

7.2 Przygotowanie roztworu

Dodać około 200 ml wody do kolby o pojemności 250 ml lub 400 ml wody do kolby o pojemności 500 ml.

Dobrze zakorkować kolbę. Mocno potrząsnąć ręką, aby zdyspergować próbkę, następnie umieścić kolbę na wstrząsarce i wytrząsać przez 30 minut.

Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

7.3 Przygotowanie roztworu do analizy

Przefiltrować niezwłocznie do czystej, suchej kolby. Zakorkować ją. Przeprowadzić oznaczanie natychmiast po filtrowaniu.

Uwaga: Jeśli filtrat stopniowo mętnieje, należy przeprowadzić jeszcze jedną ekstrakcję, postępując zgodnie z ppkt 7.1 i 7.2 w kolbie o pojemności Ve. Przefiltrować do kolby jednomiarowej o pojemności W, która była uprzednio wysuszona i do której wprowadzono 5,00 ml rozcieńczonego kwasu solnego (4.1). Przerwać filtrowanie w momencie, gdy dojdzie się do kreski. Dokładnie wymieszać.

W tych warunkach wartość V w wyrażeniu wyników wynosi:

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

Rozcieńczenia w wyrażeniu wyników zależą od tej wartości V.

8. OZNACZANIE

Oznaczanie każdego pierwiastka śladowego przeprowadza się na podwielokrotnych porcjach wskazanych w metodzie, dla każdego poszczególnego pierwiastka śladowego.

Jeśli to konieczne, usunąć organiczne chelatujące lub kompleksujące substancje z podwielokrotnej porcji stosując metodę 9.3. W przypadku oznaczania za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej, takie usuwanie może nie być konieczne.

Metoda 9.3

USUWANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z EKSTRAKTÓW NAWOZOWYCH

1. ZAKRES

Metoda ta określa procedurę usuwania związków organicznych z ekstraktów nawozowych.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedurę tę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których podanie pierwiastka całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie jest wymagane przez dyrektywę 89/530/EWG.

Uwaga: Obecność małych ilości substancji organicznej nie wpływa na oznaczenia za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej.

3. ZASADA

Związki organiczne w podwielokrotnej porcji ekstraktu utlenia się nadtlenkiem wodoru.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Rozcieńczyć roztwór kwasu solnego (HCl), około 0,5 M:

Zmieszać 1 objętość kwasu solnego (ρ = 1,18 g/ml) z 20 objętościami wody.

4.2 Roztwór nadtlenku wodoru (30 % H_2O_2, ρ = 1,11 g/ml), wolny od pierwiastków śladowych.

5. APARATURA

Elektryczna płyta grzejna z regulacją temperatury.

6. PROCEDURA

Wziąć 25 ml roztworu ekstraktu otrzymanego metodą 9.1 lub metodą 9.2 i umieścić w zlewce o pojemności 100 ml. W przypadku metody 9.2 dodać 5 ml rozcieńczonego roztworu kwasu solnego (4.1). Następnie dodać 5 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.2). Przykryć szkłem zegarkowym. Zostawić w temperaturze pokojowej na około jedną godzinę, aby utlenianie zaszło, następnie stopniowo doprowadzić do wrzenia i gotować przez pół godziny. Jeśli to konieczne, dodać dalsze 5 ml nadtlenku wodoru do roztworu, ale gdy on wystygnie. Następnie zagotować, aby usunąć nadmiar nadtlenku wodoru. Zostawić do schłodzenia i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml i uzupełnić do kreski. Jeśli to konieczne, przefiltrować.

Rozcieńczenie to należy uwzględnić przy pobieraniu porcji podwielokrotnych i obliczaniu procentowej zawartości pierwiastka śladowego w produkcie.

Metoda 9.4

OZNACZANIE PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH ZA POMOCĄ SPEKTROMETRII ABSORPCJI ATOMOWEJ

(PROCEDURA OGÓLNA)

1. ZAKRES

Dokument ten określa procedurę ogólną oznaczania poziomów niektórych pierwiastków śladowych w ekstraktach nawozowych za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedurę tę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których podanie pierwiastka całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie jest wymagane przez dyrektywę 89/530/EWG.

Dostosowania tej procedury do różnych pierwiastków śladowych są podane szczegółowo w metodach określonych specjalnie dla każdego pierwiastka.

Uwaga: W większości przypadków obecność małych ilości substancji organicznej nie wpłynie na oznaczenia za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej.

3. ZASADA

Po tym, jak ekstrakt został poddany, tam gdzie to konieczne, obróbce w celu zmniejszenia lub wyeliminowania przeszkadzających związków chemicznych, rozcieńcza się ekstrakt tak, aby jego stężenie było w optymalnym zakresie spektrometru przy długości fali odpowiedniej dla pierwiastka śladowego, który ma być oznaczany.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Rozcieńczony roztwór kwasu solnego (HCl), około 6 M:

Zmieszać 1 objętość kwasu solnego (ρ = 1,18 g/ml) z 1 objętością wody.

4.2 Rozcieńczyć roztwór kwasu solnego (HCl), około 0,5 M:

Zmieszać 1 objętość kwasu solnego (ρ = 1,18 g/ml) z 20 objętościami wody.

4.3 Roztwory soli lantanu (10 g La na litr).

Odczynnik ten jest używany do oznaczeń kobaltu, żelaza, manganu i cynku. Można go otrzymać:

a) z tlenku lantanu rozpuszczonego w kwasie solnym (4.1). Umieścić 11,73 g tlenku lantanu (La2O3) w 150 ml wody w 1 litrowej kolbie pomiarowej i dodać 120 ml 6 M kwasu solnego (4.1). Zostawić do rozpuszczenia, a następnie dopełnić wodą do 1 litra i dokładnie wymieszać. Roztwór ten ma stężenie około 0,5 M w kwasie solnym; albo

b) z roztworów chlorku, siarczanu lub azotanu lantanu. Rozpuścić 26,7 g siedmiowodnego chlorku lantanu ($LaCl_3$ $7H_2O$) lub 31,2 g sześciowodnego azotanu lantanu ($La(NO_3)_3$ $6H_2O$) lub 26,2 g dziewięciowodnego siarczanu lantanu [$La_2(SO_4)_3$ $9H_2O$] w 150 ml wody, następnie dodać 85 ml 6 M kwasu solnego (4.1). Zostawić do rozpuszczenia a następnie dopełnić do 1 litra wodą. Dokładnie wymieszać. Roztwór ten ma stężenie około 0,5 M w kwasie solnym.

4.4 Roztwory wzorcowe

Do ich przygotowania – zobacz poszczególną metodę oznaczania dla każdego pierwiastka śladowego.

5. APARATURA

Spektrometr absorpcji atomowej wyposażony w źródła emitujące promieniowanie charakterystyczne dla pierwiastków śladowych, które mają być oznaczane.

Analityk musi przestrzegać instrukcje producenta i być zaznajomiony z aparatem. Aparat musi pozwalać na korekcję tła tak, aby można je było zastosować w miarę potrzeb (Co i Zn). Gazy, które mają być używane to powietrze i acetylen.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1 Przygotowanie roztworów ekstraktów pierwiastków śladowych, które maję być oznaczane.

Patrz metoda 9.1 i/lub 9.2 i jeśli trzeba 9.3.

6.2 Obróbka roztworu do analizy

Rozcieńczyć podwielokrotną porcję ekstraktu, który otrzymano metodą 9.1, 9.2 lub 9.3 z wodą i/lub kwasem solnym (4.1) lub (4.2) tak, aby otrzymać w końcowym roztworze do pomiaru, stężenie pierwiastka, który ma być oznaczany, odpowiednie do stosowanego zakresu wzorcowego (7.2) i stężenie kwasu solnego przynajmniej 0,5 M, ale nie wyższe niż 2,5 M. Działanie to może wymagać jednego lub więcej kolejnych rozcieńczeń.

Wziąć podwielokrotną porcję końcowego roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie ekstraktu, niech a) będzie jej objętością w ml, i wlać do 100 ml kolby pomiarowej. Przy oznaczaniu zawartości kobaltu, żelaza, manganu lub cynku dodać 10 ml roztworu soli lantanu (4.3). Dopełnić do kreski 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać. Jest to końcowy roztwór do pomiaru. Niech D będzie współczynnikiem rozcieńczenia.

7. PROCEDURA

7.1 Przygotowanie roztworu do próby ślepej

Przygotować roztwór do próby ślepej poprzez powtórzenie całej procedury od etapu ekstrakcji, pomijając jedynie próbkę analityczną nawozu.

7.2 Przygotowanie roztworów wzorcowych

Z roboczego roztworu wzorcowego przygotowanego z zastosowaniem metody, podanej dla każdego poszczególnego pierwiastka śladowego, przygotować w 100 ml kolbach pomiarowych serię przynajmniej pięciu roztworów wzorcowych o rosnącym stężeniu w optymalnym zakresie pomiarowym spektrometru. Jeśli to konieczne, dostosować stężenie kwasu solnego, aby doprowadzić go jak najbliżej stężenia rozcieńczonego roztworu do analizy (6.2). Do oznaczania kobaltu, żelaza, manganu lub cynku dodać 10 ml tego samego roztworu soli lantanu (4.3) jaki zastosowano w 6.2. Dopełnić do kreski 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać.

7.3 Oznaczanie

Przygotować spektrometr (5) do oznaczania i nastawić na długość fali podanej w metodzie dla danego pojedynczego pierwiastka śladowego.

Wstrząsnąć trzy razy kolejno roztwory wzorcowe (7.2), roztwór do analizy (6.2) i roztwór do próby ślepej (7.1), za każdym razem zapisując wynik i przepłukując aparat destylowaną wodą między poszczególnymi wstrzyknięciami.

Sporządzić krzywą wzorcową, wykreślając średni odczyt spektrometru dla każdego roztworu wzorcowego (7.2) na osi rzędnych, a odpowiadające stężenie pierwiastka, wyrażone w µg/ml, na osi odciętych.

Z tej krzywej określić stężenia odpowiedniego pierwiastka śladowego w roztworze do analizy xs (6.2) i w roztworze do próby ślepej xb (7.1), wyrażając te stężenia w µg/ml.

8. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Zawartość procentowa pierwiastka śladowego (E) w nawozie wynosi:

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

Jeśli zastosowano metodę (9.3):

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

gdzie:

E jest ilością oznaczanego pierwiastka śladowego wyrażoną jako procentowa zawartość w nawozie;

xs jest stężeniem roztworu do analizy (6.2) w µg/ml;

xb jest stężeniem roztworu do próby ślepej (7.1), w µg/ml;

V jest objętością ekstraktu otrzymanego metodą 9.1 lub 9.2 w ml;

D jest współczynnikiem odpowiadającym rozcieńczeniu przeprowadzonemu w (6.2);

M jest masą próbki analitycznej pobranej zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2 w gramach.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D:

Jeśli (al), (a2), (a3).,.,., (ai) i a) są podwielokrotnymi porcjami, a v1), (v2), (v3),.,.,., vi) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D będzie wynosił:

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

Metoda 9.5

OZNACZANIE BORU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH ZA POMOCĄ SPEKTROFOTOMETRII Z AZOMETYNEM-H

1. ZAKRES

Metoda ta opisuje procedurę oznaczania boru w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedurę tę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których podanie całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie boru jest wymagane przez dyrektywę 89/530/EWG.

3. ZASADA

W roztworze azometynu-H jony boranowe tworzą żółty związek, którego stężenie oznacza się za pomocą molekularnej spektrometrii absorpcji przy 410 nm. Jony przeszkadzające są maskowane przez EDTA.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Roztwór buforowy EDTA

Do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml zawierającej 300 ml wody wprowadzić:

— 75 g octanu amonu (NH_4OOCCH_3);

— 10 g soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczterooctowego (Na2EDTA);

— 40 ml kwasu octowego (CH_3COOH, ρ = 1,05 g/ml).

Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Wartość pH roztworu, sprawdzane za pomocą elektrody szklanej, musi wynosić 4,8 ± 0,1.

4.2 Roztwór azometynu-H

Do kolby pomiarowej o pojemnosci 200 ml wprowadzić:

— 10 ml roztworu buforowego (4.1);

— 400 mg azometynu-H ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$);

— 2 g kwasu L-askorbinowego ($C_6H_8O_6$).

Dopełnić do kreski i dokładnie wymieszać. Nie przygotowywać dużych ilości tego odczynnika, ponieważ jest on trwały tylko przez kilka dni.

4.3 Roztwory wzorcowe boru

4.3.1 Roztwór podstawowy boru (100 μg/ml)

Rozpuścić 0,5719 g kwasu borowego (H_3BO_3) w wodzie w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Przenieść do plastikowej butelki do przechowywania w lodówce.

4.3.2 Roztwór roboczy boru (10 μg/ml)

Umieścić 50 ml roztworu podstawowego (4.3.1) w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

Spektrometr wyposażony w absorpcję molekularną z komórkami mającymi ścieżkę optyczną 10 mm i nastawiony na długość fali 410 nm.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1 Przygotowanie roztworu boru

Patrz metody 9.1 i/lub 9.2 i jeśli to odpowiednie, 9.3.

6.2 Przygotowanie roztworu do analizy

Rozcieńczyć podwielokrotną porcję ekstraktu (6.2) w celu uzyskania stężenia boru takiego, jak określono w 7.2. Mogą być konieczne dwa kolejne rozcieńczenia. Niech D będzie współczynnikiem rozcieńczenia.

6.3 Przygotowanie roztworu korygującego

Jeśli roztwór do analizy (6.2) jest zabarwiony, przygotować odpowiedni roztwór korygujący przez umieszczenie w plastikowej kolbie 5 ml roztworu do analizy (6.2), 5 ml roztworu buforowego EDTA (4.1) i 5 ml wody i dokładnie wymieszać.

7. PROCEDURA

7.1 Przygotowanie roztworu do próby ślepej

Przygotować roztwór do próby ślepej poprzez powtarzanie całej procedury od etapu ekstrakcji, pomijając jedynie próbkę analityczną nawozu.

7.2 Przygotowanie roztworów wzorcowych

Przenieść 0, 5, 10, 15, 20 i 25 ml roboczego roztworu wzorcowego (4.3.2) do szeregu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. Dopełniać do 100 ml wodą i dokładnie wymieszać. Roztwory te zawierają 0–2,5 μg/ml boru.

7.3 Wywoływanie koloru

Przenieść 5 ml roztworów wzorcowych (7.2), roztworów do analizy (6.2) i do próby ślepej (7.1) do szeregu plastikowych kolb. Dodać 5 ml roztworu buforowego EDTA (4.1). Dodać 5 ml roztworu azometynu-H (4.2).

Dokładnie wymieszać i zostawić w ciemni na 2½ do trzech godzin do pojawienia się koloru.

7.4 Oznaczanie

Zmierzyć absorbancję roztworów otrzymanych w ppkt 7.3 oraz, jeśli to odpowiednie, roztworu korygującego (6.3) w stosunku do wody przy długości fali 410 nm. Przemyć komórki wodą przed każdym nowym odczytem.

8. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Wykreślić krzywą wzorcową i stężenia roztworów wzorcowych (7.2) na osi odciętych, a absorbancję otrzymaną ze spektrofotometru (7.4) na osi rzędnych.

Odczytać z krzywej wzorcowej stężenie boru w roztworze do próby ślepej (7.1), stężenie boru w roztworze do analizy (6.2) i jeśli roztwór do analizy jest zabarwiony, skorygowane stężenie roztworu do analizy. Aby obliczyć to ostatnie, odjąć absorbancję roztworu korygującego (6.3) od absorbancji roztworu do analizy (6.2) i wyznaczyć skorygowane stężenie roztworu do analizy. Zapisać stężenie roztworu do analizy (6.2), z lub bez skorygowania X(xs) i roztworu do próby ślepej (xb).

Zawartość procentową boru w nawozie wyraża się przez;

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

Jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

B jest ilością boru wyrażoną jako procentowa zawartość w nawozie;

xs jest stężeniem (μg/ml) w roztworze do analizy (6.2), z lub bez skorygowania;

xb jest stężeniem (μg/ml) w roztworze do próby ślepej (7.1);

V jest objętością, w ml, ekstraktu otrzymanego zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2;

D jest współczynnikiem odpowiadającym rozcieńczeniu wykonanemu w ppkt 6.2;

M jest masą, w gramach, próbki analitycznej pobranej zgodnie z metodą 9.1. lub 9.2.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1) i (a2) są kolejnymi podwielokrotnymi porcjami, a (v1) i (v2) są objętościami odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia wyraża się przez:

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

Metoda 9.6

OZNACZANIE KOBALTU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH ZA POMOCĄ SPEKTROMETRII ABSORPCJI ATOMOWEJ

1. ZAKRES

Metoda ta opisuje procedurę oznaczania kobaltu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedurę tę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których podanie całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie kobaltu jest wymagane przez dyrektywę 89/530/EWG.

3. ZASADA

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów, oznacza się zawartość kobaltu za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej

4. ODCZYNNIKI

4.1 Roztwór kwasu solnego około 6 M.

Patrz metoda 9.4 (4.1).

4.2 Roztwór kwasu solnego około 0,5 M.

Patrz metoda 9.4 (4.2).

4.3 Roztwory soli lantanu (10 g La na litr)

Patrz metoda 9.4 (4.3).

4.4 Roztwory wzorcowe kobaltu

4.4.1 Roztwór podstawowy kobaltu (1000 µg/ml)

W zlewce o pojemności 250 ml odważyć z dokładnością do 0,1 mg, 1 g kobaltu, dodać 25 ml 6 M kwasu solnego (4.1) i ogrzewać na płycie grzejnej, aż kobalt się całkowicie rozpuści. Po schłodzeniu przenieść roztwór ilościowo do 1000 ml kolby pomiarowej. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.4.2 Roztwór roboczy kobaltu (100 µg/ml)

Umieścić 10 ml roztworu podstawowego (4.4.1) w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Dopełnić do kreski 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

Spektrometr absorpcji atomowej: patrz metoda 9.4, (5). Aparat musi być wyposażony w źródło promieni charakterystycznych dla kobaltu (240,7 nm). Spektrometr ten musi umożliwiać przeprowadzenie korekcji tła.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1 Roztwór ekstraktu kobaltu

Patrz metody 9.1 i/lub 9.2 jeśli to odpowiednie, 9.3.

6.2 Przygotowanie roztworu do analizy

Patrz metoda 9.4 (6.2). Roztwór do analizy musi zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu (4.3).

7. PROCEDURA

7.1 Przygotowanie roztworu do próby ślepej

Patrz metoda 9.4 (7.1). Roztwór do próby ślepej musi zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu zastosowanego w ppkt 6.2.

7.2 Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda 9.4 (7.2).

Do optymalnego zakresu oznaczania 0–5 µg/ml kobaltu, umieścić odpowiednio 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2) w szeregu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. Jeśli to konieczne, dostosować stężenie kwasu solnego, tak aby było jak najbliższe stężeniu roztworu do analizy. Dodać do każdej kolby 10 ml roztworu soli lantanu zastosowanego w ppkt 6.2. Dopełnić do 100 ml 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 µg/ml kobaltu.

7.3 Oznaczanie

Patrz metoda 9.4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiaru przy długości fali 240,7 nm.

8. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Patrz metoda 9.4 (8).

Procentową zawartość kobaltu w nawozie wyraża się przez:

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

Jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

Co jest ilością kobaltu wyrażoną jako procentowa zawartość w nawozie;

xs jest stężeniem, µg/ml, roztworu do analizy (6.2);

xb jest stężeniem, w µg/ml, roztworu do próby ślepej (7.1);

V jest objętością, w ml, ekstraktu otrzymanego zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2;

D jest współczynnikiem odpowiadającym rozcieńczeniu przeprowadzonemu w 6.2;

M jest masą, w gramach, próbki analitycznej pobranej zgodnie z metodą 9.1. lub 9.2.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) i a) są podwielokrotnymi porcjami, a (v1), (v2), (v3),.,.,., vi) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniem, to współczynnik rozcieńczania D wyraża się przez:

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

Metoda 9.7

OZNACZANIE MIEDZI W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH ZA POMOCĄ SPEKTROMETRII ABSORPCJI ATOMOWEJ

1. ZAKRES

Metoda ta opisuje procedurę oznaczania miedzi w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedurę tę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których podanie całkowitej/lub rozpuszczalnej w wodzie miedzi jest wymagane przez dyrektywę 89/530/EWG.

3. ZASADA

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów, oznacza się zawartość miedzi za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Roztwór kwasu solnego, około 6 M

Patrz metoda 9.4, (4.1).

4.2 Roztwór kwasu solnego, około 0,5 M

Patrz metoda 9.4, (4.2.).

4.3 Roztwór nadtlenku wodoru (30 % H_2O_2, ρ = 1,11 g/ml), wolny od pierwiastków śladowych.

4.4 Roztwory wzorcowe miedzi

4.4.1 Roztwór podstawowy miedzi (1000 µg/ml)

W zlewce o pojemności 250 ml odważyć, z dokładnością do 0,1 mg, 1 g miedzi, dodać 25 ml 6 M kwasu solnego (4.1), dodać 5 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.5) i ogrzewać na płycie grzejnej, aż miedź się całkowicie rozpuści. Przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.4.2 Roztwór roboczy miedzi (100 µg/ml)

Umieścić 20 ml roztworu podstawowego (4.4.1) w kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml. Dopełnić do kreski 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

Spektrometr wyposażony do absorpcji atomowej; patrz metoda 9.4 (5). Aparat musi być zaopatrzony w źródło promieni charakterystycznych dla miedzi (324,8 nm).

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1 Roztwór ekstraktu miedzi

Patrz metody 9.1 i/lub 9.2 i, jeśli to odpowiednie, 9.3.

6.2 Przygotowanie roztworu do analizy

Patrz metoda 9.4 (6.2).

7. PROCEDURA

7.1 Przygotowanie roztworu do próby ślepej

Patrz metoda 9.4 (7.1).

7.2 Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda 9.4 (7.2).

Do optymalnego zakresu oznaczania 0–5 µg/ml miedzi, umieścić odpowiednio 0, 0,5, 1, 2, 5, 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2) w szeregu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. Jeśli to konieczne, dostosować stężenie kwasu solnego tak, aby było jak najbliższe stężeniu roztworu do analizy (6.2). Dopełnić do 100 ml 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio 0, 0,5, 1, 2, 5, 4 i 5 µg/ml miedzi.

7.3 Oznaczanie

Patrz metoda 9.4, (7.5). Przygotować spektrometr (5) do pomiaru przy długości fali 524,8 nm.

8. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Patrz metoda 9.4, (8).

Procentową zawartość miedzi w nawozie wyraża się przez:

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

Jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

Cu jest ilością miedzi wyrażoną jako procentowa zawartość w nawozie;

xs jest stężeniem, w µg/ml, roztworu do analizy (6.2);

xb jest stężeniem, w µg/ml, roztworu do próby ślepej (7.1);

V jest objętością, w ml, ekstraktu otrzymanego zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2;

D jest współczynnikiem rozcieńczenia przeprowadzonego w ppkt 6.2;

M jest masą w gramach, próbki analitycznej pobranej zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3).,.,., (ai) i a) są podwielokrotnymi porcjami, a (v1), (v2), (v3),.,.,., vi) i (100) są objętościami w ml, odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się przez:

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

Metoda 9.8

OZNACZANIE ŻELAZA W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH ZA POMOCĄ SPEKTROMETRII ABSORPCJI ATOMOWEJ

1. ZAKRES

Metoda ta opisuje procedurę oznaczania żelaza w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedurę tę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2 dla których podanie całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie żelaza jest wymagane przez dyrektywę 89/530/EWG.

3. ZASADA

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktu, zawartość żelaza oznacza się za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Roztwór kwasu solnego, około 6 M

Patrz metoda 9.4 (4.1).

4.2 Roztwór kwasu solnego około 0,5 M

Patrz metoda 9.4 (4.2).

4.3 Roztwór nadtlenku wodoru (30 % H_2O_2, ρ = 1,11 g/ml), wolny od pierwiastków śladowych.

4.4 Roztwory soli lantanu (10 g La na litr)

Patrz metoda 9.4, (4.3).

4.5 Roztwory wzorcowe żelaza

4.5.1 Roztwór podstawowy żelaza (1000 µg/ml)

W zlewce o pojemności 500 ml odważyć, z dokładnością do 0,1 mg, 1 g czystego drutu żelaznego, dodać 200 ml 6 M kwasu solnego (4.1) i 15 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.3). Ogrzewać na płycie grzejnej aż żelazo całkowicie się rozpuści. Po wystygnięciu, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemnosci 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.5.2 Roztwór roboczy żelaza (100 µg/ml)

Umieścić 20 ml roztworu podstawowego (4.5.1) w kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml. Dopełnić do kreski 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

Spektrometr absorpcji atomowej: patrz metoda 9.4 (5). Aparat musi być wyposażony w źródło promieni charakterystycznych dla żelaza (248,3 nm).

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1 Roztwór ekstraktu żelaza

Patrz metody 9.1 i/lub 9.2 jeśli to właściwe, 9.3.

6.2 Przygotowanie roztworu do analizy

Patrz metoda 9.4 (6.2). Roztwór do analizy musi zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu.

7. PROCEDURA

7.1 Przygotowanie roztworu do próby ślepej

Patrz metoda 9.4 (7.1). Roztwór do analizy musi zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu użytego w ppkt 6.2.

7.2 Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda 9.4 (7.2).

Do optymalnego zakresu oznaczania 0–10 µg/m żelaza, umieścić odpowiednio 0, 2, 4, 6, 8 i 10 ml roztworu roboczego (4.5.2) w szeregu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. Jeśli to konieczne, dostosować stężenie kwasu solnego tak, aby było jak najbliższe stężeniu roztworu do analizy. Dodać 10 ml roztworu soli lantanu użytego w ppkt 6.2. Dopełnić do kreski 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio 0, 2, 4, 6, 8 i 10 µg/ml żelaza.

7.3 Oznaczanie

Patrz metoda 9.4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiaru przy długości fali 248,3 nm.

8. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Patrz metoda 9.4 (8).

Procentową zawartość żelaza w nawozie wyraża się przez:

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

Jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

Fe jest ilością żelaza wyrażoną jako procentowa zawartość w nawozie;

xs jest stężeniem, w µg/ml, roztworu do analizy (6.2);

xb jest stężeniem, w µg/ml roztworu do próby ślepej (7.1);

V jest objętością, w ml, ekstraktu otrzymanego zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2;

D jest współczynnikiem rozcieńczenia przeprowadzonego w 6.2;

M jest masą, w gr, próbki analitycznej pobranej zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) i a) są podwielokrotnymi porcjami, a (v1), (v2), (v3),.,.,., vi) i (100) są objętościami, w ml, odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniem, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się przez:

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

Metoda 9.9

OZNACZANIE MANGANU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH ZA POMOCĄ SPEKTROMETRII ABSORPCJI ATOMOWEJ

1. ZAKRES

Metoda ta opisuje procedurę oznaczania manganu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedurę tę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których podanie całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie manganu jest wymagane przez dyrektywę 89/530/EWG.

3. ZASADA

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów, poziom manganu oznacza się za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Roztwór kwasu solnego, około 6 M

Patrz metoda 9.4, (4.1).

4.2 Roztwór kwasu solnego około 0,5 M

Patrz metoda 9.4, (4.2).

4.3 Roztwory soli lantanu (10 g La na litr)

Patrz metoda 9.4, (4.3).

4.4 Roztwory wzorcowe manganu

4.4.1 Roztwór podstawowy manganu (1 000 µg/ml)

W zlewce o pojemności 250 ml odważyć, z dokładnością do 0,1 mg, 1 g manganu, dodać 25 ml 6 M roztworu kwasu solnego (4.1). Ogrzewać na płycie grzejnej aż mangan się całkiem rozpuści. Po wystygnięciu przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodę i dokładnie wymieszać.

4.4.2 Roztwór roboczy manganu (100 µg/ml)

W kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml rozcieńczyć 20 ml roztworu podstawowego (4.4.1) 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2). Dopełnić do kreski 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

Spektrometr absorpcji atomowej: patrz metoda 9.4 (5). Aparat musi być wyposażony w źródło linii charakterystycznych dla manganu (279,6 nm).

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1 Roztwór ekstraktu manganu

Patrz metody 9.1 i/lub 9.3. i jeśli to odpowiednie, 9.3.

6.2 Przygotowanie roztworu do analizy

Patrz metoda 9.4, (6.2) Roztwór do analizy musi zawierać 10 % objętości roztworu soli lantanu. (4.3).

7. PROCEDURA

7.1 Przygotowanie roztworu do próby ślepej

Patrz metoda 9.4 (7.1). Roztwór do próby ślepej musi zawierać 10 % obj. roztworu soli lantanu użytego w ppkt 6.2.

7.2 Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda 9.4 (7.2).

Do optymalnego przedziału 0–5 µg/ml manganu, umieścić odpowiednio 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2) w szeregu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. Tam, gdzie to konieczne, dostosować stężenie kwasu solnego tak, aby było jak najbliższe stężeniu roztworu do analizy. Do każdej kolby dodać 10 ml roztworu soli lantanu użytego w ppkt 6.2. Dopełnić do 100 ml 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio 0, 0,5, l, 2, 3, 4 i 5 µg/ml manganu.

7.3 Oznaczanie

Patrz metoda 9.4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiarów przy długości fali 279,6 nm.

8. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Patrz metoda 9.4 (8).

Procentowa zawartość manganu w nawozie jest następująca:

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

Jeśli zastosowano metodę 9.3;

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

gdzie:

Mn jest ilością manganu wyrażoną jako procentowa zawartość w nawozie;

xs jest stężeniem, w µg/ml, roztworu do analizy (6.2);

xb jest stężeniem, w µg/ml, roztworu do próby ślepej (7.1);

V jest objętością, w ml, ekstraktu otrzymanego z zastosowaniem metody 9.1 lub 9.2;

D jest współczynnikiem odpowiadającym rozcieńczeniu przeprowadzonemu w ppkt 6.2;

M jest masą, w gramach, próbki analitycznej pobranej z zastosowaniem metody 9.1. lub 9.2.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) i a) są podwielokrotnymi porcjami, a (v1), (v2), (v3),.,.,., vi) i (100) są objętościami, w ml, odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniu, to współczynnik rozcieńczenia D będzie wynosił:

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

Metoda 9.10

OZNACZANIE MOLIBDENU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH ZA POMOCĄ SPEKTROMETRII ZWIĄZKU Z TIOCYJANIANEM AMONU

1. ZAKRES

Metoda ta opisuje procedurę oznaczania molibdenu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Procedurę tę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których podanie całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie molibdenu jest wymagane przez dyrektywę 89/530/EWG.

3. ZASADA

Molibden (V) tworzy związek$[MoO(SCN)_5]-$ w środowisku kwasowym z jonami SCN-.

Związek ten jest ekstrahowany octanem n-butylu. Przeszkadzające jony, np. żelaza, pozostają w fazie wodnej. Żółtopomarańczową barwę oznacza się za pomocą molekularnej spektrometrii absorpcji przy 470 nm.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Rozcieńczony roztwór kwasu solnego (HCl), około 6 M

Patrz metoda 9.4 (4.1).

4.2 Roztwór miedzi (70 mg/l) w 1,5 M kwasie solnym

Rozpuścić 275 mg siarczanu miedzi ($CuSO_4$ $5H_2O$), odważonego z dokładnością do 0,1 mg, w 250 ml 6 M roztworu kwasu solnego (4.1) w 1000 ml kolbie pomiarowej. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.3 Roztwór kwasu L-askorbinowego (50 g/l)

Rozpuścić 50 g kwasu L-askorbinowego ($C_6H_8O_6$) w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą, dokładnie wymieszać i przechowywać w lodówce.

4.4 Octan n-butylu

4.5 Roztwór tiocyjanianu amonu, 0,2 M

Rozpuścić 15,224 g NH_4SCN w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą; dokładnie wymieszać i przechowywać w ciemnej butelce.

4.6 Roztwór chlorku cyny (50 g/l) w 2 M kwasie solnym

Roztwór ten musi być doskonale klarowny i przygotowany tuż przed użyciem. Należy użyć bardzo czystego chlorku cyny, w przeciwnym razie roztwór nie będzie klarowny.

Aby przygotować 100 ml roztworu, rozpuścić 5 g ($SnCl_{22}H_2O$) w 35 ml 6 M roztworu HCl (4.1). Dodać 10 ml roztworu miedzi (4.2) Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.7 Roztwory wzorcowe molibdenu

4.7.1 Roztwór podstawowy molibdenu (500 μg/ml)

Rozpuścić 0,920 g molibdenianu amonu [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$] odważonego z dokładnością do 0,1 mg, w 6 M kwasie solnym (4.1) w 1000 ml kolbie pomiarowej. Dopełnić do kreski tym roztworem i dokładnie wymieszać.

4.7.2 Roztwór pośredni molibdenu (25 μg/ml)

Umieścić 25 ml roztworu podstawowego (4.7.1) w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml. Dopełnić do kreski 6 M kwasem solnym (4.1) i dokładnie wymieszać.

4.7.3 Roztwór roboczy molibdenu (2,5 μg/ml)

Umieścić 10 ml roztworu pośredniego (4.7.2) w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Dopełnić do kreski 6 M kwasem siarkowym (4.1) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

5.1 Spektrometr wyposażony do absorpcji molekularnej z kuwetami mającymi 20 mm ścieżkę optyczną i nastawiony na długość fali 470 nm.

5.2 Lejki rozdzielające 200 lub 250 ml.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1 Roztwór ekstraktu molibdenu

Patrz metody 9.1 i/lub 9.2 i, jeśli to odpowiednie, 9.3.

6.2 Przygotowanie roztworu do analizy

Rozcieńczyć podwielokrotną porcję ekstraktu (6.1) 6 M roztworem kwasu solnego (4.1) w celu uzyskania odpowiedniego stężenia molibdenu. Niech D będzie współczynnikiem rozcieńczenia.

Wziąć podwielokrotną porcję a) z roztworu ekstraktu zawierającą 1–12 μg molibdenu i umieścić ją w lejku rozdzielającym (5.2). Dopełnić do 50 ml 6 M roztworem kwasu solnego (4.1).

7. PROCEDURA

7.1 Przygotowanie roztworu do próby ślepej

Przygotować roztwór do próby ślepej poprzez powtarzanie całej procedury od etapu ekstrakcji, pomijając jedynie próbkę analityczną nawozu.

7.2 Przygotowanie szeregu roztworów wzorcowych

Przygotować serię przynajmniej sześciu roztworów wzorcowych o rosnącym stężeniu odpowiadającym optymalnemu zakresowi spektrometru.

Dla przedziału molibdenu 0–12,5 μg, umieścić odpowiednio 0, 1, 2, 3, 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.7.5) w lejkach rozdzielających (5.2). Dopełnić do 50 ml 6 M kwasem solnym (4.1). Lejki te zawierają odpowiednio 0, 2,5, 5, 7,5, 10 i 12,5 μg molibdenu.

7.3 Tworzenie i rozdział związku

Do każdego lejka rozdzielającego (6.2, 7.1 i 7.2) dodać w następującej kolejności:

— 10 ml roztworu miedzi (4.2);

— 20 ml roztworu kwasu L-askorbinowego (4.3);

dokładnie wymieszać i odczekać dwie lub trzy minuty. Następnie dodać:

— 10 ml octanu n-butylu (4.4), używając pipety z dokładną podziałką;

— 20 ml roztworu tiocyjanianu (4.5).

Potrząsać przez jedną minutę, aby wyekstrahować związek w fazie organicznej, zostawić do wytrącenia; po rozdzieleniu się dwóch faz, odciągnąć całą fazę wodną i odrzucić ją; następnie przemyć fazę organiczną:

— 10 ml roztworu chlorku cyny (4.6).

Potrząsać przez jedną minutę, zostawić do wytrącenia i odciągnąć całą fazę wodną. Zebrać fazę organiczną do probówki; umożliwi to zebranie kropel wody w zawiesinie.

7.4 Oznaczanie

Zmierzyć absorbancję roztworów otrzymanych w ppkt 7.3 przy długości fali 470 nm stosując jako odniesienie roztwór wzorcowy 0 µg/ml molibdenu (7.2).

8. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Sporządzić krzywą wzorcową, wykreślając odpowiednie masy molibdenu w roztworach wzorcowych (7.2), wyrażone w µg, na osi odciętych, a odpowiednie wartości absorbancji (7.4), podane przez odczyty spektrometru, na osi rzędnych.

Z tej krzywej określić masę molibdenu w roztworze do analizy (6.2) i roztworze do próby ślepej (7.1) masy te są oznaczone odpowiednio (x 5) i (x b).

Zawartość procentowa molibdenu w nawozie wynosi:

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

Jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

Mo jest ilością molibdenu wyrażoną jako procentowa zawartość w nawozie;

a jest objętością w ml, porcji podwielokrotnej uzyskanej z ostatniego rozcieńczenia roztworu (6.2);

xs jest masą Mo, w µg, w roztworze do analizy (6.2);

xb jest masą Mo, w µg, w roztworze do próby ślepej (7.1), którego objętość odpowiada objętości a) podwielokrotnej porcji roztworu do analizy (6.2);

V jest objętością, w ml, roztworu ekstraktu otrzymanego zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2;

D jest współczynnikiem odpowiadającym rozcieńczeniu przeprowadzonemu w 6.2;

M jest masą w gramach, próbki analitycznej pobranej zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2) są kolejnymi porcjami podwielokrotnymi, a (v1), (v2) są objętościami odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyniesie:

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

Metoda 9.11

OZNACZANIE CYNKU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH ZA POMOCĄ SPEKTROMETRII ABSORPCJI ATOMOWEJ

1. ZAKRES

Metoda ta opisuje procedurę oznaczania cynku w ekstraktach nawozowych.

2. OBSZAR ZASTOSOWANIA

Procedurę tę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których podanie całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie cynku jest wymagane przez dyrektywę 89/530/EWG.

3. ZASADA

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów poziom cynku jest oznaczany za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej.

4. ODCZYNNIKI

4.1 Roztwór kwasu solnego, około 6 M

Patrz metoda 9.4 (4.1).

4.2 Roztwór kwasu solnego, około 0,5 M

Patrz metoda 9.4 (4.2).

4.3 Roztwory soli lantanu (10 g La na litr)

Patrz metoda 9.4 (4.3).

4.4 Roztwory wzorcowe cynku

4.4.1 Roztwór podstawowy cynku (1000 µg/ml)

W kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml rozpuścić 1 g sproszkowanego cynku lub płatków cynkowych, odważonych z dokładnością do 0,1 mg, w 25 ml 6 M kwasu solnego (4.1). Po całkowitym rozpuszczeniu, dopełnić do kreski wodę i dokładnie wymieszać.

4.4.2 Roztwór roboczy cynku (100 µg/ml)

W kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml rozcieńczyć 20 ml roztworu podstawowego (4.4.1) 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2). Dopełnić do kreski 0,5 M roztworem kwasu solnego i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

Spektrometr absorpcji atomowej, patrz metoda 9.4 (5). Aparat musi być wyposażony w źródło linii charakterystycznych dla cynku (213,8 nm). Spektrometr musi pozwalać na sporządzenie korekcji tła.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1 Roztwór ekstraktu cynku

Patrz metody 9.1 i/lub 9.2 i jeśli to odpowiednie, 9.3.

6.2 Przygotowanie roztworu do analizy

Patrz metoda 9.4, (6.2). Roztwór do analizy musi zawierać 10 % objętości roztworu soli lantanu.

7. PROCEDURA

7.1 Przygotowanie roztworu do próby ślepej

Patrz metoda 9.4, (7.1). Roztwór do próby ślepej musi zawierać 10 % objętości roztworu soli lantanu użytego w ppkt 6.2.

7.2 Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda 9.4, (7.2).

Do optymalnego przedziału cynku 0–5 µg/ml, umieścić odpowiednio 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2) w szeregu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. Tam, gdzie to konieczne, dostosować stężenie kwasu solnego tak, aby doprowadzić go jak najbliżej stężenia roztworu do analizy. Dodać 10 ml roztworu soli lantanu, zastosowanego w (6.2), do każdej kolby pomiarowej. Dopełnić do 100 ml 0,5 M roztworem kwasu solnego (4.2) i dokładnie wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 µg/ml cynku.

7.3 Oznaczanie

Patrz metoda 9.4 (7.3). Przygotować spektrometr do pomiarów przy długości fali 213,8 nm.

8. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Patrz metoda 9.4 (8).

Procentowa zawartość cynku w nawozie równa się:

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

Jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

Zn jest ilością cynku wyrażoną jako procentowa zawartość w nawozie;

xs jest stężeniem, w µg/ml, roztworu do analizy (6.2);

xb jest stężeniem, w µg/ml, roztworu do próby ślepej (7.1);

V jest objętością, w ml, roztworu ekstraktu otrzymanego zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2.

D jest współczynnikiem odpowiadającym rozcieńczeniu przeprowadzonemu w (6.2);

M jest masę w gramach, próbki analitycznej pobranej zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3),.,.,., (ai) i a) są kolejnymi podwielokrotnymi porcjami, a (v1), (v2), (v3),.,.,., vi) i (100) są objętościami odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniem, to współczynnik rozcieńczenia D wyniesie:

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