31993L0001

SMERNICA KOMISIE 93/1/EHS

z 21. januára 1993,

ktorou sa mení a dopĺňa smernica 77/535/EHS o aproximácii právnych predpisov členských štátov týkajúcich sa metód vzorkovania a analýzy hnojív

(Analytické metódy pre stopové prvky)

KOMISIA EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV,

so zreteľom na Zmluvu o založení Európskeho hospodárskeho spoločenstva,

so zreteľom na smernicu Rady 76/116/EHS z 18. decembra 1975 o aproximácii právnych predpisov členských štátov týkajúcich sa hnojív [1], naposledy zmenenú a doplnenú smernicou 89/530/EHS [2], najmä na jej článok 9 ods. 2,

keďže článok 8a zmluvy stanovuje priestor bez vnútorných hraníc, v ktorom je zabezpečený voľný pohyb tovaru, osôb, služieb a kapitálu;

keďže smernica 89/530/EHS dopĺňa a mení smernicu 76/116/EHS v súvislosti so stopovými prvkami bór, kobalt, meď, železo, mangán, molybdén a zinok v hnojivách;

keďže smernica Komisie 77/535/EHS [3], naposledy zmenená a doplnená smernicou 89/519/EHS [4], ustanovuje úradné kontroly hnojív spoločenstva s cieľom overovať zhodu s požiadavkami vyplývajúcimi z ustanovení spoločenstva ohľadom kvality a zloženia hnojív; keďže smernica 77/535/EHS by sa mala doplniť tak, aby sa mohli kontrolovať aj hnojivá, na ktoré sa vzťahuje smernica 89/530/EHS;

keďže vzhľadom na rozsah a účinky navrhovaného opatrenia, opatrenia spoločenstva ustanovené v tejto smernici sú nielen potrebné, ale aj nevyhnutné na dosiahnutie stanovených cieľov; keďže tieto ciele nemôžu členské štáty dosiahnuť individuálne, a keďže ich dosiahnutie na úrovni spoločenstva je v skutočnosti ustanovené smernicou 76/116/EHS;

keďže opatrenia ustanovené v tejto smernici sú v súlade so stanoviskom Výboru pre prispôsobenie smerníc o odstraňovaní technických prekážok obchodovania s hnojivami technickému pokroku,

PRIJALA TÚTO SMERNICU:

Článok 1

Text uvedený v prílohe k tejto smernici sa týmto dopĺňa k prílohe II smernice 77/535/EHS.

Metódy sú použiteľné pre hnojivá spoločenstva na stanovovanie každého stopového prvku, ktorého deklarovaný obsah je menší alebo rovný 10 %.

Článok 2

1. Členské štáty uvedú do účinnosti ustanovenia potrebné na dosiahnutie súladu s touto smernicou do 31. decembra 1993. Bezodkladne o tom budú informovať Komisiu.

Keď členské štáty prijmú tieto opatrenia, tieto budú obsahovať odkaz na túto smernicu alebo budú sprevádzané takýmto odkazom pri ich úradnom uverejnení. Metodiku týchto odkazov ustanovia členské štáty.

---

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

2. Členské štáty oznámia Komisii znenie ustanovení vnútroštátneho práva, ktoré prijmú v oblasti upravenej touto smernicou.

Článok 3

Táto smernica je adresovaná členským štátom.

V Bruseli 21. januára 1993

Za Komisiu

Martin BANGEMANN

člen Komisie

PRÍLOHA

„Metódy 9

STOPOVÉ PRVKY

Metóda 9.1

VYLÚHOVANIE CELKOVÝCH STOPOVÝCH PRVKOV

1. ROZSAH

Táto metóda definuje postup vylúhovania týchto stopových prvkov: celkový bór, celkový kobalt, celková meď, celkové železo, celkový mangán, celkový molybdén a celkový zinok. Cieľom je znížiť počet vylúhovaní na minimum tak, aby sa na stanovovanie celkového obsahu každého z uvedených stopových prvkov mohol používať rovnaký výluh.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup sa týka hnojív EHS, na ktoré sa vzťahuje smernica Rady 89/530/EHS ([1]) a ktoré obsahujú jeden alebo viac týchto stopových prvkov: bór, kobalt, meď, železo, mangán, molybdén a zinok. Môže sa používať na stanovovanie každého stopového prvku, ktorého deklarovaný obsah je menší ako alebo rovný 10 %.

3. PRINCÍP

Rozpustenie vo vriacej zriedenej kyseline chlorovodíkovej.

Poznámka: Vylúhovanie je empirické a v závislosti od výrobku alebo ostatných zložiek hnojiva môže byť viac alebo menej úplné. Najmä v prípade určitých oxidov mangánu môže byť vylúhované množstvo mangánu podstatne menšie ako celkové množstvo mangánu prítomné v hnojive. Výrobcovia hnojív sú povinní zabezpečovať, aby deklarovaný obsah v skutočnosti zodpovedal množstvu vylúhovanému za podmienok stanovených v tejto metóde.

4. ČINIDLÁ

4.1 Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl), približne 6 mol/l:

1 objemový diel kyseliny chlorovodíkovej (ρ = 1,18 g/ml) sa zmieša s 1 objemovým dielom vody.

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

5. PRÍSTROJE

Elektrická výhrevná doska s reguláciou teploty.

Poznámka: Ak sa má stanoviť obsah bóru vo výluhu, nesmie sa používať borosilikátové sklo. Keďže metóda zahŕňa varenie, doporučuje sa teflón alebo kremičité sklo. Ak použitý čistiaci prostriedok obsahuje boritany, sklo sa dôkladne opláchne.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1 (smernica 77/535/EHS, Ú. v. ES L 213, 22.8.1977, s. 1).

7. POSTUP

7.1 Skúšobná vzorka

Odváži sa 2 až 10 g hnojiva v závislosti od deklarovaného obsahu prvkov vo výrobku. Uvedená tabuľka sa používa na získavanie konečného roztoku, ktorý sa po primeranom zriedení bude nachádzať v rozsahu merania každej metódy. Vzorky by sa mali vážiť s presnosťou na 1 mg.

Deklarovaný obsah stopového prvku v hnojive (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5 - 10
Hmotnosť skúšobnej vzorky (g)	10	5	2
Hmotnosť prvku vo vzorke (mg)	1	0,5-250	100-200
Objem výluhu V (ml)	250	500	500
Koncentrácia prvku vo výluhu (mg/l)	4	1-500	200-400

Vzorka sa vloží do kadičky s objemom 250 ml.

([1]) Ú. v. ES L 281, 30.9.1989, s. 116.

7.2 Príprava roztoku

V prípade potreby sa vzorka navlhčí malým množstvom vody, po malých množstvách sa opatrne pridá 10 ml zriedenej kyseliny chlorovodíkovej (4.1) na 1 g hnojiva, potom sa pridá asi 50 ml vody. Kadička sa prikryje hodinovým sklíčkom a obsah sa premieša. Privedie sa do varu na výhrevnej doske a varí sa 30 minút. Nechá sa vychladnúť za občasného miešania. Obsah sa kvantitatívne prenesie do odmernej banky s objemom 250 alebo 500 ml (pozri tabuľku). Doplní sa po značku vodou a dôkladne sa premieša. Filtruje sa cez suchý filter do suchej nádoby. Prvý podiel filtrátu sa vyhodí. Výluh musí byť dokonale číry.

Odporúča sa, aby sa stanovenia vykonávali bezodkladne na pomerných častiach číreho filtrátu, v opačnom prípade by sa nádoby mali zazátkovať.

Pripomienka:: Výluhy, v ktorých sa stanovuje bór: koncentrovaným sa amoniakom (4.2) upravia pH na 4.

8. STANOVENIE

Stanovenie každého stopového prvku sa vykonáva v pomerných častiach uvedených v metóde pre každý individuálny prvok.

V prípade potreby sa metódou 9.3. odstránia z pomerných častí výluhu organické chelátotvorné a komplexotvorné látky. V prípade stanovovania metódou atómovej absorpčnej spektrometrie to nemusí byť potrebné.

Metóda 9.2

VYLÚHOVANIE VODOROZPUSTNÝCH STOPOVÝCH PRVKOV

1. ROZSAH

Táto metóda definuje postup vylúhovania vodorozpustných foriem týchto stopových prvkov: bór, kobalt, meď, železo, mangán, molybdén a zinok. Cieľom je znížiť počet vylúhovaní na minimum tak, aby sa na stanovovanie celkového obsahu každého z uvedených stopových prvkov mohol používať rovnaký výluh.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup sa týka hnojív EHS, na ktoré sa vzťahuje smernica Rady 89/530/EHS a ktoré obsahujú jeden alebo viac týchto stopových prvkov: bór, kobalt, meď, železo, mangán, molybdén a zinok. Môže sa používať na stanovovanie každého stopového prvku, ktorého deklarovaný obsah je menší ako alebo rovný 10 %.

3. PRINCÍP

Stopové prvky sa vylúhujú pretrepávaním hnojiva vo vode pri teplote 20 °C ± 2 °C.

Poznámka: Vylúhovanie je empirické a môže byť viac alebo menej úplné.

4. ČINIDLÁ

4.1 Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl), približne 6 mol/l:

1 objemový diel kyseliny chlorovodíkovej (ρ = 1,18 g/ml) sa zmieša s 1 objemovým dielom vody.

5. PRÍSTROJE

5.1 Rotačná trepačka nastaviteľná na 35 až 40 ot./min.

5.2 pH-meter

Poznámka: Ak sa má stanoviť obsah bóru vo výluhu, nesmie sa používať borosilikátové sklo. Na vylúhovanie sa doporučuje teflón alebo kremičité sklo. Ak použitý čistiaci prostriedok obsahuje boritany, sklo sa dôkladne opláchne.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1 (smernica 77/535/EHS (Ú. v. ES. L 213, 22.8.1977, s. 1).

7. POSTUP

7.1 Skúšobná vzorka

Odváži sa 2 až 10 g hnojiva v závislosti od deklarovaného obsahu prvkov vo výrobku. Uvedená tabuľka sa používa na získavanie konečného roztoku, ktorý sa po primeranom zriedení bude nachádzať v rozsahu merania každej metódy. Vzorky by sa mali vážiť s presnosťou na 1 mg.

Deklarovaný obsah stopového prvku v hnojive (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5 - 10
Hmotnosť vzorky (g)	10	5	2
Hmotnosť prvku vo vzorke (mg)	1	0,5-250	100-200
Objem výluhu V (ml)	250	500	500
Koncentrácia prvku vo výluhu (mg/l)	4	1-500	200-400

Vzorka sa vloží do banky s objemom 250 alebo 500 ml (podľa tabuľky).

7.2 Príprava roztoku

Do banky s objemom 250 ml sa pridá 200 ml vody a do banky s objemom 500 ml sa pridá 400 ml vody.

Banka sa dobre zazátkuje. Najprv sa silno pretrepáva v ruke, aby sa vzorka rozptýlila, potom sa vloží do trepačky a pretrepáva sa 30 minút.

Banka sa po značku naplní vodou a dôkladne sa premieša.

7.3 Príprava skúšobného roztoku

Roztok sa okamžite filtruje do čistej suchej banky. Banka sa zazátkuje. Stanovenie sa vykoná ihneď po filtrácii.

Upozornenie: Ak sa filtrát postupne zakalí, vykoná sa ďalší výluh podľa bodov 7.1 a 7.2 v banke s objemom V_e. Filtruje sa do kalibrovanej banky s objemom W, ktorá bola vopred vysušená a a obsahuje 5,00 ml zriedenej kyseliny chlorovodíkovej (4.1). Filtrácia sa ukončí práve v momente, keď sa dosiahne úroveň kalibračnej značky. Obsah banky sa dôkladne premieša.

V týchto podmienkach sa V pri výpočte výsledkov rovná:

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

Zriedenia sa vo výpočte výsledku odvodzujú od tejto hodnoty V.

8. STANOVENIE

Stanovenie každého stopového prvku sa vykonáva v pomerných častiach uvedených v metóde pre každý individuálny prvok.

V prípade potreby sa metódou 9.3 odstránia z pomerných častí výluhu organické chelátotvorné a komplexotvorné látky. V prípade stanovovania metódou atómovej absorpčnej spektrometrie to nemusí byť potrebné.

Metóda 9.3

ODSTRAŇOVANIE ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN Z VÝLUHOV HNOJÍV

1. ROZSAH

Táto metóda definuje postup odstraňovania organických zlúčenín z výluhov hnojív.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup sa môže používať na analýzu vzoriek hnojív vylúhovaných metódami 9.1 a 9.2, pri ktorých smernica 89/530/EHS vyžaduje udávať obsah celkových a/alebo vodorozpustných prvkov.

Poznámka: Prítomnosť malého množstva organických zlúčenín vo všeobecnosti nemá vplyv na stanovenie metódou atómovej absorpčnej spektrometrie.

3. PRINCÍP

Organické zlúčeniny sa v pomernej časti výluhu oxidujú peroxidom vodíka.

4. ČINIDLÁ

4.1 Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl), približne 0,5 mol/l:

1 objemový diel kyseliny chlorovodíkovej (ρ = 1,18 g/ml) sa zmieša s 20 objemovými dielmi vody.

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

5. PRÍSTROJE

Elektrická výhrevná doska s reguláciou teploty.

6. POSTUP

Do kadičky s objemom 100 ml sa dá 25 ml roztoku výluhu získaného metódou 9.1 a 9.2, v prípade vylúhovania podľa metódy 9.2 sa pridá 5 ml zriedeného roztoku kyseliny chlorovodíkovej (4.1). Potom sa pridá 5 ml roztoku peroxidu vodíka (4.2). Kadička sa prikryje hodinovým sklíčkom. Nechá sa pôsobiť pri izbovej teplote asi 1 hodinu, potom sa postupne privedie do varu a varí sa pol hodiny. V prípade potreby sa po vychladnutí roztoku pridá ďalších 5 ml peroxidu vodíka. Potom sa roztok prevarí, aby sa odstránil prebytočný peroxid vodíka. Nechá sa vychladnúť a obsah sa kvantitatívne prenesie do odmernej banky s objemom 50 ml a doplní sa po značku. V prípade potreby sa filtruje.

Uvedené riedenia by sa mali zohľadniť pri odbere pomerných častí a výpočte obsahu stopových prvkov.

Metóda 9.4

STANOVENIE STOPOVÝCH PRVKOV VO VÝLUHOCH HNOJÍV ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

(VŠEOBECNÝ POSTUP)

1. ROZSAH

Tento dokument definuje všeobecný postup stanovenia obsahu určitých stopových prvkov vo výluhoch hnojív atómovou absorpčnou spektrometriou.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup sa môže používať na analýzu vzoriek hnojív vylúhovaných metódami 9.1 a 9.2, pri ktorých smernica 89/530/EHS vyžaduje udávať obsah celkových a/alebo vodorozpustných prvkov.

Úpravy tohto postupu pre rôzne stopové prvky sú opísané v metódach pre každý prvok.

Poznámka: Vo väčšine prípadov prítomnosť malého množstva organických zlúčenín vo všeobecnosti nemá vplyv na stanovenie metódou atómovej absorpčnej spektrometrie.

3. PRINCÍP

Po prípadnom obmedzení alebo odstránení rušivých chemických látok sa výluh zriedi tak, aby jeho koncentrácia bola v optimálnom rozsahu spektrometra pri vlnovej dĺžke vhodnej pre stanovené stopové prvky.

4. ČINIDLÁ

4.1 Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 6 mol/l:

1 objemový diel kyseliny chlorovodíkovej (ρ = 1,18 g/ml) sa zmieša s 1 objemovým dielom vody.

4.2 Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 0,5 mol/l:

1 objemový diel kyseliny chlorovodíkovej (ρ = 1,18 g/ml) sa zmieša s 20 objemovými dielmi vody.

4.3 Roztoky lantanitých solí (10 g La na 1 liter).

Toto činidlo sa používa na stanovenie kobaltu, železa, mangánu a zinku. Môže sa pripraviť týmito postupmi:

a) z oxidu lantanitého rozpusteného v kyseline chlorovodíkovej (4.1). Do jednolitrovej odmernej banky sa naváži 11,73 g oxidu lantanitého (La_2O_3), pridá sa 150 ml vody a 120 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1). Po rozpustení sa doplní do 1 litra vodou a dôkladne sa premieša. Tento roztok zodpovedá približne roztoku kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l; alebo

b) z roztoku chloridu, síranu alebo dusičnanu lantanitého. V 150 ml vody sa rozpustí 26,7 g heptahydrátu chloridu lantanitého ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$) alebo 31,2 g hexahydrátu dusičnanu lantanitého [[$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]] alebo 26,2 g nonahydrátu síranu lantanitého ($La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$). Pridá sa 85 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1). Po rozpustení sa doplní do 1 litra vodou a dôkladne sa premieša. Tento roztok zodpovedá približne roztoku kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l.

4.4 Kalibračné roztoky

Príprava kalibračných roztokov je uvedená pri jednotlivých metódach stanovenia každého stopového prvku.

5. PRÍSTROJE

Atómový absorpčný spektrometer vybavený zdrojmi emitujúcimi žiarenie charakteristické pre stopové prvky, ktoré sa majú stanoviť.

Osoba obsluhujúca prístroj sa musí riadiť pokynmi výrobcu a musí byť oboznámená s prístrojom. Prístroj musí umožňovať korekciu na pozadí, aby sa mohla použiť zakaždým, keď je to potrebné (Co a Zn). Ak v príslušnej metóde týkajúcej sa určitého stopového prvku nie je určené inak, používanými plynmi sú vzduch a acetylén.

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1 Príprava výluhov obsahujúcich stanovené stopové prvky

Pozri metódy 9.1 a/alebo 9.2 a prípadne aj 9.3.

6.2 Úprava skúšobného roztoku

Pomerná časť výluhu získaného metódou 9.1, 9.2 alebo 9.3 sa zriedi s vodou a/alebo kyselinou chlorovodíkovou (4.1) alebo (4.2) tak, aby v konečnom roztoku na meranie bola dosiahnutá koncentrácia stanoveného prvku zodpovedajúca rozpätiu kalibračnej krivky (7.2) a aby koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej bola minimálne 0,5 mol/l a maximálne 2,5 mol/l. Táto operácia si môže vyžadovať vykonanie jedného alebo viac po sebe nasledujúcich zriedení.

Odoberie sa pomerná časť konečného roztoku získaného zriedením výluhu, ktorej objem sa označí ako (a) v ml a vleje sa do 100 ml odmernej banky. Na stanovenie obsahu kobaltu, železa, mangánu alebo zinku sa pridá 10 ml roztoku lantanitej soli (4.3). Doplní sa po značku roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša. Toto je konečný roztok na meranie. Zrieďovací faktor sa označí ako D.

7. POSTUP

7.1 Príprava slepého roztoku

Pri príprave slepého roztoku sa opakujú všetky postupy vylúhovania, vynechá sa iba navažovanie hnojiva.

7.2 Príprava kalibračných roztokov

Z pracovného kalibračného roztoku pripraveného podľa metódy danej pre každý jednotlivý stopový prvok sa v odmerných bankách s objemom 100 ml pripraví séria minimálne piatich kalibračných roztokov so vzrastajúcou koncentráciou zodpovedajúcou optimálnemu meraciemu rozsahu spektrometra. V prípade potreby sa koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej upraví tak, aby sa čo najviac priblížila koncentrácii v zriedenom skúšobnom roztoku (6.2). Pri stanovení kobaltu, železa, mangánu alebo zinku sa pridá 10 ml z rovnakého roztoku lantanitej soli (4.3), aký bol použitý v 6.2. Doplní sa po značku roztokom kyseliny chlorovodíkovej s 0,5 mol/l s koncentráciou s 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša.

7.3 Stanovenie

Spektrometer (5) sa pripraví na meranie a nastaví sa na vlnovú dĺžku uvedenú v metóde pre príslušný stopový prvok.

Trikrát za sebou sa zavedú kalibračné roztoky (7.2) skúšobný roztok (6.2) a slepý roztok (7.1), výsledky sa zaznamenajú. Medzi jednotlivými zavedeniami sa prístroj opláchne destilovanou vodou.

Zostrojí sa kalibračná krivka tak, že sa na zvislú os vynesú priemery nameraných hodnôt jednotlivých kalibračných roztokov (7.2) a na vodorovnú os zodpovedajúce koncentrácie prvku vyjadrené v µg/ml.

Z tejto krivky sa stanovia koncentrácie príslušného stopového prvku v skúšobnom roztoku x_s (6.2) a v slepom roztoku x_b (7.1). Koncentrácie sú vyjadrené v µg/ml.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Percentuálny obsah stopového prvku (E) v hnojive je daný vzorcom:

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

Pri použití metódy (9.3) platí:

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

kde:

E je množstvo stanoveného stopového prvku v hnojive vyjadrené v percentách;

x_s je koncentrácia stopového prvku v skúšobnom roztoku (6.2) v µg/ml;

x_b je koncentrácia stopového prvku v slepom roztoku (7.1)v µg/ml;

V je objem výluhu získaného metódou 9.1 alebo 9.2 v ml;

D je zrieďovací faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému podľa 6.2;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobranej v súlade s metódou 9.1 alebo 9.2 v gramoch.

Výpočet zrieďovacieho faktora D:

ak (a1), (a2), (a3)... (ai) a (a) sú pomernými časťami a (v1), (v2), (v3)...(vi) a (100) sú zodpovedajúce objemy v ml po príslušných riediacich krokoch, tak zrieďovací faktor D je daný vzorcom:

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

Metóda 9.5

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENIE BÓRU VO VÝLUHOCH HNOJÍV POMOCOU AZOMETÍNU-H

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda opisuje postup stanovenia bóru vo výluhoch hnojív.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup sa môže používať na analýzu vzoriek hnojív vylúhovaných metódami 9.1 a 9.2, pri ktorých smernica 89/530/EHS vyžaduje udávať obsah celkového a/alebo vodorozpustného bóru.

3. PRINCÍP

Borité ióny vytvárajú v roztoku azometínu-H žltý komplex, koncentrácia tohto komplexu sa stanovuje molekulárnou absorpčnou spektrometriou pri 410 nm. Interferujúce ióny sa maskujú pomocou EDTA.

4. ČINIDLÁ

4.1 Tlmivý roztok EDTA

Do odmernej banky s objemom 500 ml obsahujúcej 300 ml vody sa dajú tieto chemikálie:

— 75 g octanu amónneho (NH_4OOCCH_3);

— 10 g dvojsodnej soli etyléndiamíntetraoctovej kyseliny (Na_2EDTA);

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

Doplní sa po značku vodou a dôkladne sa premieša. pH roztoku, zistené sklenenou elektródou, musí byť 4,8 ± 0,1.

4.2 Roztok azonetínu-H

Do odmernej banky s obsahom 200 ml sa dajú:

— 10 ml tlmivého roztoku (4.1);

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

— 2 g kyseliny askorbovej ($C_6H_8O_6$).

Doplní sa po značku a dôkladne sa premieša. Roztok je stály len niekoľko dní, preto sa nedoporučuje pripravovať väčšie množstvá tohto činidla.

4.3 Kalibračné roztoky bóru

4.3.1 Zásobný roztok bóru (100 µg/ml)

Rozpustí sa 0,5719 g kyseliny boritej (H_3BO_3) vo vode v odmernej banke s objemom 1 000 ml. Doplní sa po značku vodou a dôkladne sa premieša. Roztok sa uchováva v chladničke v plastickej fľaši.

4.3.2 Pracovné roztoky bóru (10 µg/ml)

Do odmernej banky s objemom 500 ml sa naleje 50 ml zásobného roztoku (4.3.1). Doplní sa po značku vodou a dôkladne sa premieša.

5. PRÍSTROJE

Spektrometer vhodný na molekulárnu absorpciu s kyvetami s optickou dĺžkou 10 mm, nastavený na vlnovú dĺžku 410 nm.

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1 Príprava roztoku bóru

Pozri metódy 9.1 a/alebo 9.2 a prípadne aj 9.3.

6.2 Príprava skúšobného roztoku

Pomerná časť výluhu (6.1) sa zriedi tak, aby sa získala koncentrácia bóru uvedená v 7.2. Môže byť nutné vykonať zriedenie až dvakrát za sebou. Zrieďovací faktor sa označí ako D.

6.3 Príprava korekčného roztoku

Ak je skúšobný roztok (6.2) sfarbený, pripraví sa zodpovedajúci korekčný roztok tak, že sa do plastovej banky sa dá 5 ml skúšobného roztoku (6.2), 5 ml tlmivého roztoku EDTA (4.1) a 5 ml vody. Všetko sa dôkladne premieša.

7. POSTUP

7.1 Príprava slepého roztoku

Pri príprave slepého roztoku sa opakujú všetky postupy vylúhovania, vynechá sa iba navažovanie hnojiva.

7.2 Príprava kalibračných roztokov

Do sady odmerných baniek s objemom 100 ml sa prenesie 0, 5, 10, 15, 20 a 25 ml pracovného kalibračného roztoku (4.3.2). Doplní sa po značku vodou a dôkladne sa premieša. Obsah bóru v týchto roztokoch je v rozmedzí 0 až 2,5 µg/ml.

7.3 Vyvíjanie farby

Do sady plastových baniek sa prenesie 5 ml kalibračných roztokov (7.2), skúšobných roztokov (6.2) a slepých roztokov (7.1). Pridá sa 5 ml tlmivého roztoku EDTA (4.1). Pridá sa 5 ml roztoku azometínu-H (4.2).

Dôkladne sa premieša a v tme sa nechá vyvíjať farba 2 ½ až 3 hodiny.

7.4 Stanovenie

Merajú sa absorbancie roztokov získaných podľa 7.3 a prípadne aj absorbancia korekčného roztoku (6.3) voči vode pri vlnovej dĺžke 410 nm. Pred každým novým odčítaním sa kyvety prepláchnu vodou.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKU

Zostrojí sa kalibračná krivka tak, že sa na zvislú os vynesú priemery nameraných hodnôt jednotlivých kalibračných roztokov (7.2) a na vodorovnú os zodpovedajúce hodnoty koncentrácie prvku vyjadrené v g/ml.

Z kalibračnej krivky sa odčíta koncentrácia bóru v slepom roztoku (7.1), skúšobnom roztoku (6.2), a ak je meraný roztok je sfarbený, tak aj korigovaná koncentrácia skúšobného roztoku. Na výpočet skorigovanej koncentrácie skúšobného roztoku sa odčíta absorbancia korekčného roztoku (6.3) od absorbancie skúšobného roztoku (6.2) a stanoví sa korigovaná koncentrácia skúšobného roztoku. Zaznamená sa koncentrácia skúšobného roztoku (6.2) s korekciou alebo bez korekcie, $X(x_s)$ a koncentrácia slepého roztoku (x_b).

Percentá bóru v hnojive sú dané vzorcom:

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

Pri použití metódy (9.3) platí:

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

kde:

B je množstvo bóru v hnojive vyjadrené vyjadrené v percentách;

x_s je koncentrácia bóru v skúšobnom roztoku (6.2) v µg/ml s korekciou alebo bez korekcie;

x_b je koncentrácia bóru v slepom roztoku (7.1) v µg/ml;

V je objem výluhu získaného metódou 9.1 alebo 9.2 v ml;

D je zrieďovací faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému podľa 6.2;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobranej v súlade s metódou 9.1 alebo 9.2 vyjadrená v gramoch.

Výpočet zrieďovacieho faktora D: ak (a1) a (a2) sú po sebe nasledujúce pomerné časti a (v1) a (v2) sú zodpovedajúce objemy v ml po príslušných riediacich krokoch, tak zrieďovací faktor D je daný vzorcom:

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

Metóda 9.6

STANOVENIE KOBALTU VO VÝLUHOCH HNOJÍV ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

1. ROZSAH

Táto metóda opisuje postup stanovenia kobaltu vo výluhoch hnojív.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Táto metóda sa môže používať na analýzu vzoriek hnojív vylúhovaných metódami 9.1 a 9.2, pri ktorých smernica 89/530/EHS vyžaduje udávať obsah celkového a/alebo vodorozpustného kobaltu.

3. PRINCÍP

Po vhodnej úprave a zriedení výluhov sa obsah kobaltu stanoví metódou atómovej absorpčnej spektrometrie.

4. ČINIDLÁ

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 6 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 0,5 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.2).

4.3 Roztoky lantanitých solí (10 g La na 1 liter).

Pozri metódu 9.4 (4.3).

4.4 Kalibračné roztoky kobaltu

4.4.1 Zásobný roztok kobaltu (1 000 µg/ml)

Do kadičky s objemom 250 ml sa s presnosťou na 0,1 mg naváži 1 g kobaltu. Pridá sa 25 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1) a ohrieva sa na výhrevnej doske, až kým sa kobalt úplne nerozpustí. Po vychladnutí sa kvalitatívne prenesie do odmernej banky s objemom 1 000 ml. Doplní sa po značku vodou a dôkladne sa premieša.

4.4.2 Pracovný roztok kobaltu (100 µg/ml)

Do odmernej banky s objemom 100 ml sa dá 10 ml zásobného roztoku (4.4.1). Doplní sa po značku roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša.

5. PRÍSTROJE

Atómový absorpčný spektrometer: pozri metódu 9.4 (5). Prístroj musí byť vybavený zdrojom lúčov charakteristických pre kobalt (240,7 nm). Spektrometer musí umožňovať korekciu na pozadí.

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1 Výluh kobaltu

Pozri metódy 9.1 a/alebo 9.2 a prípadne 9.3.

6.2 Príprava skúšobného roztoku

Pozri metódu 9.4 (6.2). Skúšobný roztok musí obsahovať 10 % (v/v) roztoku lantanitej soli (4.3).

7. POSTUP

7.1 Príprava slepého roztoku

Pozri metódu 9.4 (7.1). Slepý roztok musí obsahovať 10 % (v/v) roztoku lantanitej soli použitej v 6.2.

7.2 Príprava kalibračných roztokov

Pozri metódu 9.4 (7.2).

Na optimálne rozpätie stanovenia od 0 až 5 µg/ml kobaltu sa do sady odmerných baniek s objemom 100 ml prenesie 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovného roztoku (4.4.2). V prípade potreby sa koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej upraví tak, aby sa čo najviac priblížila koncentrácii v skúšobnom roztoku. Do každej odmernej banky sa pridá 10 ml roztoku lantanitej soli použitej v 6.2. Doplní sa do 100 ml roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša. Tieto roztoky obsahujú 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 µg/ml kobaltu.

7.3 Stanovenie

Pozri metódu 9.4 (7.3). Spektrometer (5) sa nastaví na meranie pri vlnovej dĺžke 240,7 nm.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Pozri metódu 9.4 (8).

Percentuálny obsah kobaltu v hnojive je daný vzorcom:

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

Pri použití metódy (9.3) platí:

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

kde:

Co je množstvo kobaltu v hnojive vyjadrené v percentách;

x_s je koncentrácia kobaltu v skúšobnom roztoku (6.2) v µg/ml;

x_b je koncentrácia kobaltu v slepom roztoku (7.1) v µg/ml;

V je objem výluhu získaného metódou 9.1 alebo 9.2 v ml;

D je zrieďovací faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému podľa (6.2);

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobranej v súlade s metódou 9.1 alebo 9.2 v gramoch.

Výpočet zrieďovacieho faktora D: ak (a1), (a2), (a3)... (ai) a (a) sú pomerné časti a (v1), (v2), (v3)... (vi) a (100) sú zodpovedajúce objemy v ml po príslušných riediacich krokoch, tak zrieďovací faktor D je daný vzorcom:

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

Metóda 9.7

STANOVENIE MEDI VO VÝLUHOCH HNOJÍV ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

1. ROZSAH

Táto metóda opisuje postup stanovenia medi vo výluhoch hnojív.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Táto metóda sa môže používať na analýzu vzoriek hnojív vylúhovaných metódami 9.1 a 9.2 pri ktorých smernica 89/530/EHS vyžaduje udávať obsah celkovej a/alebo vodorozpustnej medi.

3. PRINCÍP

Po vhodnej úprave a zriedení výluhov sa obsah medi stanoví metódou atómovej absorpčnej spektrometrie.

4. ČINIDLÁ

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 6 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 0,5 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.2).

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

4.4 Kalibračné roztoky medi

4.4.1 Zásobný roztok medi (1 000 µg/ml)

Do kadičky s objemom 250 ml sa s presnosťou na 0,1 mg naváži 1 g medi, pridá sa 25 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1) a 5 ml roztoku peroxidu vodíka (4.3) a Ohrieva sa na výhrevnej doske, až kým sa meď úplne nerozpustí. Kvantitatívne sa prenesie do odmernej banky s objemom 1 000 ml. Doplní sa vodou po značku a dôkladne premieša.

4.4.2 Pracovný roztok medi (100 µg/ml)

Do odmernej banky s objemom 200 ml sa dá 20 ml zásobného roztoku (4.4.1). Doplní sa po značku roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou s 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša.

5. PRÍSTROJE

Spektrometer vybavený atómovou absorpciou: pozri metódu 9.4 (5). Prístroj musí byť vybavený zdrojom lúčov charakteristických pre meď (324,8 nm).

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1 Výluh medi

Pozri metódy 9.1 a/alebo 9.2 a prípadne 9.3.

6.2 Príprava skúšobného roztoku

Pozri metódu 9.4 (6.2).

7. POSTUP

7.1 Príprava slepého roztoku

Pozri metódu 9.4 (7.1).

7.2 Príprava kalibračných roztokov

Pozri metódu 9.4 (7.2).

Na optimálne rozpätie stanovenia od 0 až 5 µg/ml medi sa do sady odmerných baniek s objemom 100 ml prenesie 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovného roztoku (4.4.2). V prípade potreby sa koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej upraví tak, aby sa čo najviac priblížila koncentrácii v skúšobnom roztoku (6.2). Doplní sa do 100 ml roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša. Tieto roztoky obsahujú 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 µg/ml medi.

7.3 Stanovenie

Pozri metódu 9.4 (7.3). Spektrometer (5) sa nastaví na meranie pri vlnovej dĺžke 324,8 nm.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Pozri metódu 9.4 (8).

Percentuálny obsah medi v hnojive je daný vzorcom:

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

Pri použití metódy (9.3) platí:

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

kde:

Cu je množstvo medi v hnojive vyjadrené v percentách;

x_s je koncentrácia medi v skúšobnom roztoku (6.2) v µg/ml;

x_b je koncentrácia medi v slepom roztoku (7.1) v µg/ml;

V je objem výluhu získaného metódou 9.1 alebo 9.2 v ml;

D je zrieďovací faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému podľa 6.2;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobranej v súlade s metódou 9.1 alebo 9.2 v gramoch.

Výpočet zrieďovaceho faktora D: ak (a1), (a2), (a3)... (ai) a (a) sú pomernými časťami a (v1), (v2), (v3)... (vi) a (100) sú zodpovedajúce objemy po príslušných riediadich krokoch, tak zrieďovací faktor D je daný vzorcom:

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

Metóda 9.8

STANOVENIE ŽELEZA VO VÝLUHOCH HNOJÍV ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

1. ROZSAH

Táto metóda opisuje postup stanovenia železa vo výluhoch hnojív.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Táto metóda sa môže používať na analýzu vzoriek hnojív vylúhovaných metódami 9.1 a 9.2, pri ktorých smernica 89/530/EHS vyžaduje udávať obsah celkového a/alebo vodorozpustného železa.

3. PRINCÍP

Po vhodnej úprave a zriedení výluhov sa obsah železa stanoví metódou atómovej absorpčnej spektrometrie.

4. ČINIDLÁ

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 6 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 0,5 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.2).

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

4.4 Roztoky lantanitých solí (10 g La na 1 l).

Pozri metódu 9.4 (4.3).

4.5 Kalibračné roztoky železa

4.5.1 Zásobný roztok železa (1 000 µg/ml)

Do kadičky s objemom 500 ml sa s presnosťou 0,1 mg naváži 1 g drôtu z čistého železa, pridá sa 200 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1) a 15 ml roztoku peroxidu vodíka (4.3). Ohrieva na výhrevnej doske, až sa kým sa železo úplne nerozpustí. Po vychladnutí sa kvantitatívne prenesie do odmernej banky s objemom 1 000 ml. Doplní sa vodou po značku a dôkladne sa premieša.

4.5.2 Pracovný roztok železa (100 µg/ml)

Do odmernej banky s objemom 200 ml sa dá 20 ml zásobného roztoku (4.5.1). Doplní sa po značku roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša.

5. PRÍSTROJE

Atómový absorpčný spektrometer: pozri metódu 9.4 (5). Prístroj musí byť vybavený zdrojom lúčov charakteristických pre železo (248,3 nm).

6. PRÍPRAVA SKÚŠOBNÉHO ROZTOKU

6.1 Roztok výluhu železa

Pozri metódu 9.1 a/alebo 9.2 a prípadne 9.3.

6.2 Príprava skúšobného roztoku

Pozri metódu 9.4 (6.2). Skúšobný roztok musí obsahovať 10 % (v/v) roztoku lantanitej soli.

7. POSTUP

7.1 Príprava slepého roztoku

Pozri metódu 9.4 (7.1). Skúšobný roztok musí obsahovať 10 % (v/v) roztoku lantanitej soli.

7.2 Príprava kalibračných roztokov

Pozri metódu 9.4 (7.2).

Na optimálne rozpätie stanovenia od 0 až 10 µg/ml železa sa do sady odmerných baniek s objemom 100 ml prenesie 0, 2, 4, 6, 8 a 10 ml pracovného roztoku (4.5.2). V prípade potreby sa koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej upraví tak, aby sa čo najviac priblížila koncentrácii v skúšobnom roztoku. Doplní sa 10 ml roztoku lantanitej soli použitej v 6.2. Doplní sa po značku roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou do 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša. Tieto roztoky obsahujú 0, 2, 4, 6, 8 a 10 *g/ml železa.

7.3 Stanovenie

Pozri metódu 9.4 (7.3). Spektrometer (5) sa nastaví na meranie pri vlnovej dĺžke 248,3 nm.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Pozri metódu 9.4 (8).

Percentuálny obsah železa v hnojive je daný vzorcom:

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

Pri použití metódy 9.3 platí:

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

kde:

F_e je množstvo železa v hnojive vyjadrené v percentách;

x_s je koncentrácia železa v skúšobnom roztoku (6.2) v µg/ml;

x_b je koncentrácia železa v slepom roztoku (7.1) v µg/ml;

V je objem výluhu získaného metódou 9.1 alebo 9.2 v ml;

D je zrieďovací faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému podľa bodu 6.2;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobranej v súlade s metódou 9.1 alebo 9.2 v gramoch.

Výpočet zrieďovacieho faktora D: ak (a1), (a2), (a3)... (ai) a (a) sú pomernými podielmi a (v1), (v2), (v3)... (vi) a (100) sú zodpovedajúce objemy po príslušných riediacich krokoch, tak zrieďovací faktor D je daný vzorcom:

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

Metóda 9.9

STANOVENIE MANGÁNU VO VÝLUHOCH HNOJÍV ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

1. ROZSAH

Táto metóda opisuje postup stanovenia mangánu vo výluhoch hnojív.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Táto metóda sa môže používať na analýzu vzoriek hnojív vylúhovaných metódami 9.1 a 9.2, pri ktorých smernica 89/530/EHS vyžaduje udávať obsah celkového a/alebo vodorozpustného mangánu.

3. PRINCÍP

Po vhodnej úprave a zriedení výluhov sa obsah mangánu stanoví metódou atómovej absorpčnej spektrometrie.

4. ČINIDLÁ

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 6 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 0,5 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.2).

4.3 Roztoky lantanitých solí (10 g La na 1 liter).

Pozri metódu 9.4 (4.3).

4.4 Kalibračné roztoky mangánu

4.4.1 Zásobný roztok mangánu (1 000 µg/ml)

Do kadičky s objemom 250 ml sa s presnosťou 0,1 mg odváži 1 g mangánu, pridá sa 25 ml roztoku kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1). Ohrieva sa na výhrevnej doske, až kým sa mangán nerozpustí. Po vychladnutí sa kvantitatívne prenesie odmernej banky s objemom 1 000 ml. Doplní sa po značku vodou a dôkladne sa premieša.

4.4.2 Pracovný roztok mangánu (100 µg/ml)

V odmernej banke s objemom 200 ml sa 20 ml zásobného roztoku (4.4.1) zriedi s roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l (4.2). Doplní sa po značku roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l a dôkladne sa premieša.

5. PRÍSTROJE

Atómový absorpčný spektrometer: pozri metódu 9.4 (5). Prístroj musí byť vybavený zdrojom lúčov charakteristických pre mangán (279,6 nm).

6. PRÍPRAVA SKÚŠOBNÉHO ROZTOKU

6.1 Roztok výluhu mangánu

Pozri metódy 9.1 a/alebo 9.2 a prípadne 9.3.

6.2 Príprava skúšobného roztoku

Pozri metódu 9.4 (6.2). Skúšobný roztok musí obsahovať 10 % (obj.) roztoku lantanitej soli (4.3).

7. POSTUP

7.1 Príprava slepého roztoku

Pozri metódu 9.4 (7.1). Slepý roztok musí obsahovať 10 % (obj.) roztoku lantanitej soli použitej v 6.2.

7.2 Príprava kalibračných roztokov

Pozri metódu 9.4 (7.2).

Na optimálne rozpätie stanovenia od 0 až 5 µg/ml sa do sady odmerných baniek s objemom 100 ml prenesie 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovného roztoku (4.4.2). V prípade potreby sa koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej upraví tak, aby sa čo najviac priblížila koncentrácii v skúšobnom roztoku. Do každej odmernej banky sa pridá 10 ml roztoku lantanitej soli použitej v 6.2. Doplní sa do 100 ml roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou s 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša. Tieto roztoky obsahujú 0, 0,5 1, 2, 3, 4 a 5 µg/ml mangánu.

7.3 Stanovenie

Pozri metódu 9.4 (7.3). Spektrometer (5) sa nastaví na meranie pri vlnovej dĺžke 279,6 nm.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Pozri metódu 9.4 (8).

Percentuálny obsah mangánu v hnojive je daný vzorcom:

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

Pri použití metódy 9.3 platí:

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

kde:

Mn je množstvo mangánu v hnojive vyjadrené v percentách;

x_s je koncentrácia mangánu v skúšobnom roztoku (6.2) v µg/ml;

x_b je koncentrácia mangánu v slepom roztoku (7.1) v µg/ml;

V je objem výluhu získaného metódou 9.1 alebo 9.2 v ml;

D je zrieďovací faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému podľa 6.2;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobranej v súlade s metódou 9.1 alebo 9.2 v gramoch.

Výpočet zrieďovacieho faktora D: ak (a1), (a2), (a3)... (ai) a (a) sú pomerné časti a (v1), (v2), (v3)... (vi) a (100) sú zodpovedajúce objemy v ml po príslušných riediacich krokoch, tak zrieďovací faktor D je daný vzorcom:

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

Metóda 9.10

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENIE MOLYBDÉNU VO VÝLUHOCH HNOJÍV KOMPLEXU S TIOKYANÁTOM AMÓNNYM

1. ROZSAH

Táto metóda opisuje postup stanovenia molybdénu vo výluhoch hnojív.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Táto metóda sa môže používať na analýzu vzoriek hnojív vylúhovaných metódami 9.1 a 9.2, pri ktorých smernica 89/530/EHS vyžaduje udávať obsah celkového a/alebo vodorozpustného molybdénu.

3. PRINCÍP

V kyslom prostredí tvorí molybdén (päťročný) s iónmi SCN- komplex $[MoO(SCN)_5]$.

Komplex sa extrahuje n-butylacetátom. Rušivé ióny ako železo zostávajú vo vodnej fáze. Žltooranžová farba sa stanovuje molekulárnou absorpčnou spektrometriou pri 470 nm.

4. ČINIDLÁ

4.1 Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl), približne 6 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.1).

4.2 Roztok medi (70 mg/ml) v kyseline chlorovodíkovej s koncentráciou 1,5 mol/l.

V odmernej banke s koncentráciou 1 000 ml sa v 250 ml kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1) rozpustí 275 mg síranu meďnatého ($CuSO_4 \cdot 5H_20$ naváženého s presnosťou 0,1 mg). Doplní sa po značku vodou a dôkladne sa premieša.

4.3 Roztok kyseliny askorbovej (50 g/l).

V odmernej banke s objemom 1 000 ml sa rozpustí vo vode 50 g kyseliny askorbovej ($C_6H_8O_6$). Doplní sa po značku vodou, dôkladne sa premieša a uchováva sa v chladničke.

4.4 n-butylacetát

4.5 Roztok tiokyanátu amónneho, 0,2 mol/l

V odmernej banke s objemom 1 000 ml sa vo vode rozpustí 15,224 g NH_4SCN. Doplní sa po značku vodou, dôkladne sa premieša a uchováva sa v tmavej fľaši.

4.6 Roztok chloridu cínatého (50 g/l) v kyseline chlorovodíkovej s koncentráciou 2 mol/l.

Tento roztok musí byť dokonale číry a pripravuje sa tesne pred použitím. Je nutné použiť veľmi čistý chlorid cínatý, inak roztok nebude číry.

Na prípravu 100 ml roztoku sa rozpustí 5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ v 35 ml HCl s koncentráciou 6 mol/l (4.1). Pridá sa 10 ml roztoku medi (4.2). Doplní sa po značku vodou a dôkladne sa premieša.

4.7 Kalibračné roztoky molybdénu

4.7.1 Zásobný roztok molybdénu (500 µg/ml)

V odmernej banke s objemom 1 000 ml sa rozpustí 0,920 g molybdenánu amónneho [$[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$] odváženého s presnosťou na 0,1 mg v kyseline chlorovodíkovej 6 mol/l (4.1). Doplní sa po značku týmto roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l a dôkladne sa premieša.

4.7.2 Pomocný roztok molybdénu (25 µg/ml)

Do odmernej banky s objemom 500 ml sa dá 25 ml zásobného roztoku (4.7.1). Doplní sa kyselinou chlorovodíkovou s koncentráciou 6 mol/l (4.1) a dôkladne sa premieša.

4.7.3 Pracovný roztok molybdénu (2,5 µg/ml)

Do odmernej banky s objemom 100 ml sa dá 10 ml pomocného roztoku (4.7.2). Doplní sa kyselinou chlorovodíkovou s koncentráciou 6 mol/l (4.1) a dôkladne sa premieša.

5. PRÍSTROJE

5.1 Spektrometer vybavený na molekulárnu absorpciu s kyvetami s optickou dĺžkou 20 mm, nastavený na vlnovú dĺžku 470 nm.

5.2 Oddeľovacie lieviky na 200 alebo 250 ml.

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1 Výluh molybdénu

Pozri metódy 9.1 a/alebo 9.2 a prípadne 9.3.

6.2 Príprava skúšobného roztoku

Pomerná časť výluhu (6.1) sa zriedi s roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1) tak, aby sa získala vhodná koncentrácia molybdénu. Zrieďovací faktor sa označí ako D.

Odoberie pomerná časť (a) z výluhu obsahujúceho od 0 do 12 µg molybdénu a naleje sa do oddeľovacieho lievika (5.2). Doplní sa do 50 ml roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1).

7. POSTUP

7.1 Príprava slepého roztoku

Pri príprave slepého roztoku sa opakujú všetky postupy vylúhovania, vynechá sa iba navažovanie hnojiva.

7.2 Príprava sady kalibračných roztokov

Pripraví sa sada minimálne 6 kalibračných roztokov so vzostupnou koncentráciou zodpovedajúcou rozsahu optimálnej odozvy spektrometra.

Pre rozpätie od 0 do 12,5 µg molybdénu sa do oddeľovacích lievikov (5.2) sa nadávkuje 0, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovného roztoku (4.7.3). Doplní sa do 50 ml kyselinou chlorovodíkovou s koncentráciou 6 mol/l (4.1). Jednotlivé lieviky obsahujú 0, 2,5, 5, 7,5, 10 a 12,5 µg molybdénu.

7.3 Vznik a oddelenie komplexu

Do každého oddeľovacieho lievika (6.2, 7.1 a 7.2) sa postupne nadávkuje:

— 10 ml roztoku medi (4.2)

— 20 ml roztoku kyseliny askorbovej (4.3);

dôkladne sa premieša a sa nechá ustáť 2-3 minúty. Ďalej sa pridá:

— 10 ml n-butylacetátu (4.4) s používím presnej pipety;

— 20 ml roztoku tiokyanátu (4.5).

Pretrepáva sa jednu minútu, aby sa komplex vyextrahoval do organickej fázy; po vyzrážaní a oddelení dvoch fáz sa celá vodná fáza vypustí a vyleje sa; organická fáza sa premyje:

— 10 ml roztoku chloridu cínatého (4.6).

Pretrepáva sa jednu minútu. Po vyzrážaní sa celá vodná vrstva vypustí. Organická fáza sa zbiera do skúmavky, čo umožní zhromaždenie kvapiek vody v suspenzii.

7.4 Stanovenie

Pri vlnovej dĺžke 470 nm sa merajú absorbancie roztokov získaných podľa 7.3 za použitia kalibračného roztoku molybdénu s koncentráciou 0 µg/ml (7.2).

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Zostrojí sa kalibračná krivka tak, že sa na vodorovnú os vynesú zodpovedajúce hmotnosti molybdénu v kalibračných roztokoch (7.2) vyjadrených v µg a na zvislú os zodpovedajúce hodnoty absorbancií odčítaných zo spektrometra (7.4).

Z tejto krivky sa určí hmotnosť molybdénu v skúšobnom roztoku (6.2) a v slepom roztoku (7.1). Tieto hmotnosti sa označujú x_s a x_b:

Percentuálny obsah molybdénu v hnojive je daný vzorcom:

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

Pri použití metódy 9.3 platí:

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

kde:

Mo je množstvo stanoveného molybdénu v hnojive vyjadrené v percentách;

a je objem pomernej časti odobranej z naposledy zriedeného roztoku (6.2) v µg;

x_s je hmotnosť molybdénu v skúšobnom roztoku (6.2) v µg;

x_b je hmotnosť molybdénu v slepom roztoku (7.1) v µg, ktorého objem zodpovedá objemu a) pomernej časti skúšobného roztoku (6.2);

V je objem výluhu získaného metódou 9.1 alebo 9.2 v ml;

D je zrieďovací faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému podľa 6.2;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobranej v súlade s metódou 9.1 alebo 9.2 v gramoch.

Výpočet zrieďovaceho faktora D: ak (a1), (a2) sú po sebe nasledujúce pomerné časti a (v1), (v2) sú objemy zodpovedajúce ich príslušným zriedeniam, tak zrieďovací faktor D je daný vzorcom:

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

Metóda 9.11

STANOVENIE ZINKU VO VÝLUHOCH HNOJÍV ATÓMOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda opisuje postup stanovenia zinku vo výluhoch hnojív.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup sa môže používať na analýzu vzoriek hnojív vylúhovaných metódami 9.1 a 9.2, pri ktorých smernica 89/530/EHS vyžaduje udávať obsah celkového a/alebo vodorozpustného zinku.

3. PRINCÍP

Po vhodnej úprave a zriedení výluhu sa obsah zinku stanoví atómovou absorpčnou spektrometriou.

4. ČINIDLÁ

4.1 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 6 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.1).

4.2 Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 0,5 mol/l.

Pozri metódu 9.4 (4.2).

4.3 Roztoky lantanitých solí (10 g La na 1 liter).

Pozri metódu 9.4 (4.3).

4.4 Kalibračné roztoky zinku

4.4.1 Zásobný roztok zinku (1 000 µg/ml)

Do odmernej banky s objemom 1 000 ml sa v 25 ml roztoku kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 6 mol/l (4.1) rozpustí 1 g zinkového prášku alebo zinkových šupín s presnosťou na 0,1 mg. Ohrieva sa na ohrevnej platni, až kým sa celý mangán nerozpustí.

4.4.2 Pracovný roztok zinku (100 µg/ml)

V odmernej banke s objemom 200 ml sa 20 ml zásobného roztoku (4.4.1) zriedi s roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l (4.2). Doplní sa po značku roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,5 mol/l a dôkladne sa premieša.

5. PRÍSTROJE

Atómový absorpčný spektrometer: pozri metódu 9.4 (5). Prístroj musí byť vybavený zdrojom lúčov charakteristických pre zinok (213,8 nm). Spektrometer musí umožňovať korekciu na pozadí.

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1 Výluh zinku

Pozri metódy 9.1 a/alebo 9.2 a prípadne 9.3.

6.2 Príprava skúšobného roztoku

Pozri metódu 9.4 (6.2). Skúšobný roztok musí obsahovať 10 % (obj.) roztoku lantanitej soli.

7. POSTUP

7.1 Príprava slepého roztoku

Pozri metódu 9.4 (7.1). Slepý roztok musí obsahovať 10 % (obj.) roztoku lantanitej soli použitej v 6.2.

7.2 Príprava kalibračných roztokov

Pozri metódu 9.4 (7.2).

Na optimálne rozpätie stanovenia od 0 až 5 µg/ml zinku sa do sady odberných baniek s objemom 100 ml prenesie 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovného roztoku (4.4.2). V prípade potreby sa koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej upraví tak, aby sa čo najviac priblížila koncentrácii v skúšobnom roztoku. Do každej odmernej banky sa pridá 10 ml roztoku lantanitej soli použitej v 6.2. Doplní sa do 100 ml roztokom kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou s 0,5 mol/l (4.2) a dôkladne sa premieša. Tieto roztoky obsahujú 0, 0,5 1, 2, 3, 4 a 5 µg/ml zinku.

7.3 Stanovenie

Pozri metódu 9.4 (7.3). Spektrometer (5) sa nastaví na meranie pri vlnovej dĺžke 213,8 nm.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Pozri metódu 9.4 (8).

Percentuálny obsah zinku v hnojive je daný vzorcom:

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

Pri použití metódy 9.3 platí:

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

kde:

Zn je množstvo zinku v hnojive vyjadrené v percentách;

x_s je koncentrácia zinku v skúšobnom roztoku (6.2) v µg/ml;

x_b je koncentrácia zinku v slepom roztoku (7.1) v µg/ml;

V je objem výluhu získaného metódou 9.1 alebo 9.2 v ml;

D je zrieďovací faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému podľa 6.2;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobranej v súlade s metódou 9.1 alebo 9.2 v gramoch.

Výpočet zrieďovacieho faktora D: ak (a1), (a2), (a3)... (ai) a (a) sú po sebe nasledujúce pomerné časti (v1), (v2), (v3)... (vi) a (100) sú objemy zodpovedajúce ich prislušným zriedeniam, tak zrieďovací faktor D je daný vzorcom:

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