

RICHTLINIE DER KOMMISSION

vom 1. August 1989

zur Ergänzung und Änderung der Richtlinie 77/535/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Probenahmen und Analysemethoden von Düngemitteln

(89/519/EWG)

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN
GEMEINSCHAFTEN —gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen
Wirtschaftsgemeinschaft,gestützt auf die Richtlinie 76/116/EWG des Rates vom
18. Dezember 1975 zur Angleichung der Rechtsvorschriften
der Mitgliedstaaten für Düngemittel ⁽¹⁾, zuletzt geändert
durch die Richtlinie 89/284/EWG ⁽²⁾, insbesondere auf
Artikel 9 Absatz 2,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Die Richtlinie 89/284/EWG ergänzt und ändert die Richt-
linie 76/116/EWG hinsichtlich Calcium, Magnesium, Natrium
und Schwefel in Düngemitteln.Die Richtlinie 77/535/EWG ⁽³⁾ der Kommission, zuletzt
geändert durch die Richtlinie 87/566/EWG ⁽⁴⁾, sieht amt-
liche Kontrollen von EWG-Düngemitteln vor zur Feststel-
lung, ob die aufgrund der Gemeinschaftsvorschriften festge-
legten Anforderungen hinsichtlich der Beschaffenheit und
Zusammensetzung der Düngemittel erfüllt sind. Diese Richt-
linie ist dahingehend zu ergänzen, daß die durch die Richt-
linie des Rates 89/284/EWG erfaßten Düngemittel ebenfalls
amtlich geprüft werden können. Auch müssen die Methoden
Nr. 5.1, 5.2, 5.3 und 5.4 ersetzt werden. Allgemeine
Bestimmungen zu den Analysemethoden für Düngemittel,
die für alle Methoden Anwendung finden, sind den allge-
meinen Bemerkungen des Anhangs II anzufügen.Die in dieser Richtlinie vorgesehenen Maßnahmen entspre-
chen der Stellungnahme des Ausschusses für die Anpassung
an den technischen Fortschritt der Richtlinien zur Besei-
tigung der technischen Handelshemmnisse bei Düngemit-
teln —

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN:

Artikel 1(1) Die allgemeinen Bestimmungen zu den Analysemetho-
den für Düngemittel, die im Anhang I der vorliegendenRichtlinie aufgeführt sind, werden den allgemeinen Anmer-
kungen des Anhangs II der Richtlinie 77/535/EWG ange-
fügt.(2) Die im Anhang II der vorliegenden Richtlinie aufge-
führten Methoden 8.1 bis 8.10 werden in den Anhang II der
Richtlinie 77/535/EWG aufgenommen.(3) Die Methoden 5.1 bis 5.4 im Anhang II der Richtlinie
77/535/EWG werden gestrichen.*Artikel 2*(1) Die Mitgliedstaaten treffen die erforderlichen Maß-
nahmen, um dieser Richtlinie bis zum 1. September 1990
nachzukommen. Sie setzen die Kommission unverzüglich
davon in Kenntnis.Die nach Unterabsatz 1 getroffenen Maßnahmen nehmen
ausdrücklich auf diese Richtlinie Bezug.(2) Die Mitgliedstaaten teilen der Kommission den Wort-
laut der innerstaatlichen Rechtsvorschriften mit, die sie auf
dem unter diese Richtlinie fallenden Gebiet erlassen.*Artikel 3*

Diese Richtlinie ist an alle Mitgliedstaaten gerichtet.

Brüssel, den 1. August 1989

Für die Kommission
Martin BANGEMANN
Vizepräsident⁽¹⁾ ABl. Nr. L 24 vom 30. 1. 1976, S. 21.⁽²⁾ ABl. Nr. L 111 vom 22. 4. 1989, S. 34.⁽³⁾ ABl. Nr. L 213 vom 22. 8. 1977, S. 1.⁽⁴⁾ ABl. Nr. L 342 vom 4. 12. 1987, S. 32.

ANHANG I

„ALLGEMEINE BESTIMMUNGEN ZU DEN ANALYSEMETHODEN FÜR DÜNGEMITTEL**1. Reagenzien**

Alle Reagenzien müssen analysenrein (p.a.) sein, es sei denn, daß bei der jeweiligen Analysemethode andere Feststellungen getroffen sind. Bei der Analyse von Spurenelementen muß die Reinheit der Reagenzien durch einen Blindversuch überprüft werden. Nach dem Resultat dieser Prüfung kann eine besondere Reinigung erforderlich werden.

2. Wasser

Wenn bei den Analysemethoden bei den Vorgängen wie Auflösen, Verdünnen, Überspülen oder Auswaschen kein Hinweis auf das Lösungs- oder Verdünnungsmittel gegeben wird, dann wird hierfür die Verwendung von Wasser vorausgesetzt. Normalerweise ist das Wasser entionisiert oder destilliert zu verwenden. In speziellen Fällen, die in der Analysemethode dann Erwähnung finden, ist das Wasser noch einer speziellen Reinigung zusätzlich zu unterziehen.

3. Laboriumsbedarf

In Anbetracht der üblichen Ausstattung von Kontrollaboratorien wird bei den Analysemethoden nur beschränkt auf spezielle Geräte oder spezielle Erfordernisse hingewiesen. Im Falle graduierter Glaswaren muß unter Beachtung der gültigen Normen deren Präzision durch das Kontrollaboratorium sichergestellt sein.“

ANHANG II

„Methoden 8

SEKUNDÄRNÄHRSTOFFE

Methode 8.1

EXTRAKTION VON GESAMTCALCIUM, GESAMTMAGNESIUM UND GESAMTNATRIUM SOWIE VON GESAMTSCHWEFEL IN FORM VON SULFAT

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Extraktion des Gesamtcalciums, Gesamtmagnesiums und Gesamtnatriums sowie des in Form von Sulfat vorhandenen Gesamtschwefels fest, wobei die jeweiligen Elemente, soweit möglich, in einem einzigen Extraktionsvorgang erfaßt werden.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Richtlinie 89/284/EWG des Rates ⁽¹⁾ die Angabe des Gesamtcalciums, Gesamtmagnesiums und Gesamtnatriums sowie des Gesamtschwefels in Form von Sulfat vorschreibt.

3. PRINZIP

Lösen einer Probe in verdünnter, kochender Salzsäure.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure 1:1.

1 Volumenteil Salzsäure (Dichte 1,18) und 1 Volumenteil Wasser.

5. GERÄTE

Elektrische Heizplatte mit regulierbarer Temperatureinstellung.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probemenge

Die Extraktion des Calciums, Magnesiums und Natriums sowie des in Form von Sulfat vorliegenden Schwefels erfolgt an einer auf 1 mg genau abgewogenen Probemenge von 5 g.

Enthält das Düngemittel mehr als 15 % Schwefel (S), entsprechend 37,5 % SO_3 , und mehr als 18,8 % Calcium (Ca), entsprechend 26,3 % CaO, erfolgt die Extraktion des Calciums und des Schwefels an einer auf 1 mg genau abgewogenen Probemenge von 1 g.

Die Einwaage erfolgt jeweils in ein 600-ml-Becherglas.

7.2. Probelösung

Zirka 400 ml Wasser und portionsweise 50 ml verdünnte Salzsäure (4.1) zugeben; dabei vorsichtig verfahren, wenn eine größere Menge an Carbonat vorliegt. 30 Minuten lang kochen. Abkühlen lassen, dabei von Zeit zu Zeit umrühren. Die Lösung quantitativ in einen 500-ml-Meßkolben

⁽¹⁾ ABl. Nr. L 111 vom 22. 4. 1989, S. 34.

umfüllen. Mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Mischen. Die Lösung durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtrieren. Die ersten Anteile des Filtrats verwerfen. Das Filtrat muß vollkommen klar sein. Das Auffanggefäß verschließen, wenn das Filtrat nicht sofort weiterverwendet wird.

Methode 8.2

EXTRAKTION VON GESAMTSCHWEFEL, DER IN VERSCHIEDENER FORM VORLIEGEN KANN

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Extraktion des in elementarer oder sonstiger Form in Düngemitteln vorhandenen Gesamtschwefels fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Richtlinie 89/284/EWG die Angabe des Gesamtschwefels vorschreibt, der in unterschiedlicher Form (als elementarer Schwefel, Thiosulfat, Sulfit oder Sulfat) in Düngemitteln vorhanden sein kann.

3. PRINZIP

Elementarer Schwefel wird in konzentriert alkalischem Medium in Polysulfid und Thiosulfat umgewandelt. Anschließend erfolgt zusammen mit möglicherweise vorhandenem Sulfit mit Wasserstoffperoxid deren Oxydation zu Sulfat. Die verschiedenen Schwefelformen können so als Sulfat durch Fällung in Form von Bariumsulfat (Methode 8.9) bestimmt werden.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure 1:1.

1 Volumenteil Salzsäure (Dichte 1,18) und 1 Volumenteil Wasser.

4.2. Natriumhydroxidlösung, w = mindestens 30% NaOH (Dichte 1,33).

4.3. Wasserstoffperoxidlösung, w = 30%.

4.4. Bariumchloridlösung.

Wässrige Lösung von 122 g/l $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5. GERÄTE

Elektrische Heizplatte mit regulierbarer Temperatureinstellung.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probemenge

Eine Düngemittelmenge, die zwischen 80 und 350 mg Schwefel (S) entsprechend 200 bis 875 mg SO_3 enthält, auf 1 mg genau abwiegen. In der Regel ($S < 15\%$) sind 2,500 g abzuwiegen. Die Probe in ein 400-ml-Becherglas geben.

7.2. Oxydation

20 ml der Natriumhydroxidlösung (4.2) und 20 ml Wasser zufügen. Mit einem Uhrglas abdecken. Fünf Minuten lang auf der Heizplatte (5.1) kochen. Das Becherglas von der Heizplatte nehmen. Den an der Wand anhaftenden Schwefel mit kochendem Wasser rückspülen. Weitere 20 Minuten lang kochen lassen. Anschließend abkühlen lassen.

Daraufhin Wasserstoffperoxid (4.3) in Portionen von 2 ml nach und nach zufügen, bis keine sichtbare Reaktion mehr auftritt. Dazu sind 6 bis 8 ml Wasserstoffperoxid erforderlich. Die Lösung zur Vervollständigung der Oxydation noch eine Stunde lang kalt stehen lassen. Dann eine halbe Stunde lang kochen. Abkühlen lassen.

7.3. Probelösung

Etwa 50 ml Wasser und 50 ml Salzsäurelösung (4.1) zufügen.

— Bei Proben mit einem Schwefelgehalt $< 5\%$ S:

Die Lösung quantitativ in ein 600-ml-Becherglas abfiltrieren. Den Rückstand auf dem Filter mehrfach mit kaltem Wasser auswaschen. Vor Beendigung des Auswaschens in einigen Tropfen des ablaufenden Filtrates mit der Bariumchloridlösung (4.4) auf das Freisein von Sulfat prüfen. Das Filtrat muß völlig klar sein. Die Bestimmung des Sulfats erfolgt aus dem Gesamtfiltrat nach Methode 8.9.

— Bei Proben mit einem Schwefelgehalt $\geq 5\%$ S:

Den Ansatz quantitativ in einen 250-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtrieren. Das Filtrat muß völlig klar sein. Das Auffanggefäß verschließen, wenn die Lösung nicht sofort weiterverwendet wird. Die Bestimmung des Sulfats erfolgt aus einem aliquoten Teil des Filtrats durch Fällung in Form von Bariumsulfat nach Methode 8.9.

Methode 8.3

EXTRAKTION VON WASSERLÖSLICHEM CALCIUM, MAGNESIUM UND NATRIUM SOWIE VON SCHWEFEL IN FORM VON SULFAT

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Extraktion des wasserlöslichen Calciums, Magnesiums und Natriums sowie des in Form von Sulfat vorhandenen Schwefels fest, wobei der Gehalt jedes dieser Elemente in Düngemitteln in einem einzigen Extraktionsvorgang erfaßt wird.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Richtlinie 89/284/EWG die Angabe des wasserlöslichen Calciums, Magnesiums und Natriums sowie des Sulfatschwefels vorschreibt.

3. PRINZIP

Die Elemente werden mit heißem Wasser in Lösung gebracht.

4. REAGENZIEN

Destilliertes oder entmineralisiertes Wasser gleicher Qualität.

5. GERÄTE

5.1. Elektrische Heizplatte mit regulierbarer Temperatureinstellung.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probemenge

a) Düngemittel, die keinen Schwefel enthalten oder Düngemittel, die gleichzeitig höchstens 3% Schwefel (S) (= 7,5% SO_3) und höchstens 4% Calcium (Ca) (= 5,6% CaO) enthalten: 5 g Düngemittel auf 1 mg genau abwiegen.

- b) Düngemittel, die über 3 % Schwefel (S) und über 4 % Calcium (Ca) enthalten: 1 g Düngemittel auf 1 mg genau abwiegen.

Die Probe in ein 600-ml-Becherglas einwiegen.

7.2. Probelösung

Ca. 400 ml Wasser zufügen. Zum Sieden bringen und 30 Minuten lang kochen lassen. Unter gelegentlichem Umrühren abkühlen lassen.

Die Lösung quantitativ in einen 500-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

Die Lösung durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtrieren. Die ersten Anteile des Filtrats verwerfen. Das Filtrat muß vollkommen klar sein. Das Auffanggefäß verschließen, wenn die Lösung nicht sofort weiterverwendet wird.

Methode 8.4

EXTRAKTION VON WASSERLÖSLICHEM SCHWEFEL, DER IN VERSCHIEDENER FORM VORLIEGEN KANN

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Extraktion von wasserlöslichen Schwefels fest, der in verschiedener Form in Düngemitteln vorhanden sein kann.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Richtlinie 89/284/EWG die Angabe des wasserlöslichen Schwefels vorschreibt, der in unterschiedlicher Form als Thiosulfat, Sulfit oder Sulfat in Düngemitteln vorhanden sein kann.

3. PRINZIP

Der Schwefel wird mit kaltem Wasser in Lösung gebracht. Anschließend erfolgt in alkalischem Medium mit Wasserstoffperoxid Oxydation zu Sulfat.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure 1:1.

1 Volumenteil Salzsäure (Dichte 1,18) und 1 Volumenteil Wasser.

4.2. Natriumhydroxidlösung, w = mindestens 30 % NaOH (Dichte 1,33).

4.3. Wasserstoffperoxidlösung, w = 30 %.

5. GERÄTE

5.1. 500-ml-Stohmann-Kolben.

5.2. Mechanischer Rotationsschüttelapparat mit 30—40 Umdrehungen pro Minute.

5.3. Elektrische Heizplatte mit regulierbarer Temperatureinstellung.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probemenge

- a) Düngemittel, die nebeneinander höchstens 3 % Schwefel (S) (= 7,5 % SO_3) und höchstens 4 % Calcium (Ca) (= 5,6 % CaO) enthalten: 5 g Düngemittel auf 1 mg genau abwiegen.

- b) Düngemittel, die nebeneinander mehr als 3 % Schwefel (S) und mehr als 4 % Calcium (Ca) enthalten: 1 g Düngemittel auf 1 mg genau abwiegen.

Die Einwaage erfolgt in einem 500-ml-Kolben (5.1).

7.2. Probelösung

Ca. 400 ml Wasser zugeben. Den Kolben verschließen. Mittels Gerät (5.2) 30 Minuten schütteln. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Die Lösung durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtrieren. Das Auffanggefäß verschließen, wenn das Filtrat nicht sofort verwendet wird.

7.3. Oxydation eines aliquoten Teils der Probelösung

Von der Extraktionslösung einen aliquoten Teil von nicht mehr als 50 ml entnehmen, der möglichst zwischen 20 und 100 mg Schwefel (S) enthält. In ein entsprechend großes Becherglas geben, ggf. auf ca. 50 ml mit Wasser auffüllen. 3 ml Natriumhydroxidlösung (4.2) und 2 ml Wasserstoffperoxidlösung (4.3) hinzufügen. Mit einem Uhrglas abdecken und eine Stunde lang auf der Heizplatte (5.3) leicht kochen lassen. Solange die Reaktion anhält, nach und nach jeweils 1 ml der Wasserstoffperoxidlösung (4.3) hinzufügen (höchstens 5 ml). Abkühlen lassen, das Uhrglas entfernen und ins Becherglas abspülen. Mit ca. 20 ml verdünnter Salzsäure (4.1) ansäuern. Mit Wasser auf ca. 300 ml auffüllen. Die Bestimmung der Sulfate erfolgt aus der oxydierten Gesamtlösung nach Methode 8.9.

Methode 8.5

EXTRAKTION UND BESTIMMUNG ELEMENTAREN SCHWEFELS

WARNHINWEISE

Die Analysemethode sieht die Verwendung von Schwefelkohlenstoff (CS₂) vor. Dies erfordert spezielle Sicherheitsvorkehrungen, insbesondere im Hinblick auf:

- die Lagerung von CS₂,
- die persönliche Schutzausrüstung,
- die Arbeitshygiene,
- den Schutz vor Brand und Explosion,
- die Beseitigung des Reagens.

Die Anwendung der Methode erfordert hochqualifiziertes Personal sowie eine entsprechende Laborausrüstung.

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Extraktion und Bestimmung des Schwefels fest, der in Düngemitteln in elementarer Form vorhanden ist.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Richtlinie 89/284/EWG die Angabe des in elementarer Form vorliegenden Gesamtschwefels vorschreibt.

3. PRINZIP

Nach Eliminierung löslicher Anteile wird elementarer Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der extrahierte Schwefel wird gravimetrisch bestimmt.

4. REAGENZIEN

Schwefelkohlenstoff.

5. GERÄTE

5.1. 100-ml-Extraktionskolben mit Schliff.

5.2. Soxhlet-Gerät mit entsprechenden Filterhülsen.

- 5.3. Vakuum-Rotationsverdampfer.
- 5.4. Elektrischer Ablufttrockenschrank, auf 90 + / - 2 °C einstellbar.
- 5.5. Petrischalen aus Porzellan mit einem Durchmesser von 5—7 cm und einer Höhe von höchstens 5 cm.
- 5.6. Elektrische Heizplatte mit regulierbarer Temperatureinstellung.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode 1.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probemenge

5—10 g der Probe auf 1 mg genau in die Filterhülse des Soxhlet-Gerätes (5.2) abwiegen. Einwaage = m.

7.2. Extraktion des Schwefels

Den Inhalt der Filterhülse gründlich mit warmem Wasser auswaschen, um alle löslichen Bestandteile zu entfernen. Bei 90 °C mindestens zwei Stunden lang im Trockenschrank trocknen (5.4). Die Filterhülse in das Soxhletgerät (5.2) geben. In den Kolben des Gerätes (5.1) einige Glasperlen geben und austarieren (P_0) 50 ml Schwefelkohlenstoff (4.1) zufügen.

Den Kolben am Gerät befestigen und den elementaren Schwefel sechs Stunden lang extrahieren. Die Heizvorrichtung abschalten und nach dem Abkühlen den Kolben vom Gerät abnehmen. Den Kolben am Rotationsverdampfer (5.3) befestigen. Den Abdampfvorgang unterbrechen, wenn sich der Schwefel im Kolben zu einer schwammartigen Masse verfestigt.

Den Kolben im Trockenschrank (5.4) bei 90 °C bis zur Gewichtskonstanz (P_1) trocknen. Im allgemeinen genügt 1 Stunde.

7.3. Bestimmung der Reinheit des extrahierten Schwefels

Bestimmte Stoffe können durch Schwefelkohlenstoff gleichzeitig mit elementarem Schwefel extrahiert werden. Zur Bestimmung ihres Anteils wird folgendermaßen verfahren:

Den Inhalt des Kolbens so gut wie möglich mischen und hiervon 2 bis 3 g auf 1 mg genau abgewogen entnehmen (n). In eine Petrischale (5.5) geben und zusammen wiegen (P_2). Auf die Heizplatte stellen (5.6), die so eingestellt ist, daß 220 °C nicht überschritten werden, damit der Schwefel nicht verbrennt. Die Sublimation drei bis vier Stunden bis zur Gewichtskonstanz (P_3) fortführen.

Anmerkung: Bei bestimmten Düngemitteln kann der Grad der Reinheit des extrahierten Schwefels ohne Belang sein. In diesem Fall kann das Verfahren nach Punkt 7.2 abgeschlossen werden.

8. BERECHNUNG DER ERGEBNISSE

Der Anteil des elementaren Schwefels (S) im Düngemittel wird wie folgt berechnet:

$$(\%) \text{ unreiner Schwefel im Düngemittel} = \frac{P_1 - P_0}{m} \times 100$$

$$\text{Reinheit des extrahierten Schwefels in \%} = \frac{P_2 - P_3}{n} \times 100$$

$$(\%) \text{ reiner Schwefel im Düngemittel} = \frac{(P_1 - P_0)(P_2 - P_3)}{m \times n} \times 100$$

Dabei bedeuten:

m = Masse der Düngemittelprobe in g.

P_0 = Masse des Soxhletkolbens in g.

P_1 = Masse des Soxhletkolbens und des unreinen Schwefels nach dem Trocknen in g.

n = Masse des unreinen Schwefels für die Reinigung in g.

P_2 = Masse der Petrischale + der eingesetzten Probemenge nach Punkt 7.3 in g.

P_3 = Masse der Petrischale nach Absublimation des Schwefels in g.

Methode 8.6

MANGANOMETRISCHE BESTIMMUNG VON CALCIUM NACH OXALATFÄLLUNG

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Bestimmung des Calciums in Düngemittel-extrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Richtlinie 89/284/EWG die Angabe des gesamten und/oder wasserlöslichen Calciums vorschreibt.

3. PRINZIP

Das in einem aliquoten Teil eines Extraktes vorhandene Calcium wird als Oxalat gefällt. Nach Abtrennung und Auflösung des Calciumoxalats wird mit Kaliumpermanganat titriert.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure 1:1.

1 Volumenteil Salzsäure (Dichte 1,18) und 1 Volumenteil Wasser.

4.2. Verdünnte Schwefelsäure 1:10.

1 Volumenteil Schwefelsäure (Dichte 1,84) und 10 Volumenteile Wasser.

4.3. Ammoniaklösung 1:1.

1 Volumenteil Ammoniak (Dichte 0,88) und 1 Volumenteil Wasser.

4.4. Gesättigte Ammoniumoxalatlösung, etwa 40 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.

4.5. 30%ige Zitronensäurelösung (m/v).

4.6. 5%ige Ammoniumchloridlösung (m/v).

4.7. 0,1%ige Bromthymolblaulösung (m/v) in Ethanol.

4.8. 0,04%ige Bromkresolgrünlösung (m/v) in Ethanol.

4.9. Kaliumpermanganat-Maßlösung, $c = 0,02 \text{ mol/l}$.

5. GERÄTE

5.1. Glasfiltertiegel, Porosität 5 bis 20 μ .

5.2. Wasserbad.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

Einen aliquoten Teil der nach Methode 8.1 bzw. 8.3 hergestellten Extraktionslösung mit 15—50 mg Ca (= 21—70 mg CaO) entnehmen. V_2 ist das Volumen dieses aliquoten Teils.

Die entnommene Lösung in ein 400-ml-Becherglas geben. Ggf. mit einigen Tropfen Ammoniaklösung (4.3) neutralisieren (Farbumschlag des Indikators (4.7) von gelb auf blau). 1 ml Zitronensäurelösung (4.5) und 5 ml Ammoniumchloridlösung (4.6) zufügen.

7. FÄLLUNG DES CALCIUMOXALATS

Cä. 100 ml Wasser zufügen. Zum Sieden bringen, 8 bis 10 Tropfen Indikatorlösung (4.8) und tropfenweise 50 ml heiße Ammoniumoxalatlösung (4.4) zugeben. Wenn sich ein Niederschlag bildet, diesen mit einigen Tropfen Salzsäure (4.1) wieder auflösen. Unter ständigem Umrühren sehr

langsam mit der Ammoniaklösung (4.3) neutralisieren, bis ein pH-Wert zwischen 4,4 und 4,6 erreicht ist (Farbumschlag des Indikators 4.8 von grün auf blau). Das Becherglas etwa 30 Minuten lang ins kochende Wasserbad (5.2) stellen. Das Becherglas aus dem Wasserbad nehmen, eine Stunde ruhen lassen und den Inhalt über einen Tiegel (5.1) abfiltrieren.

8. TITRATION DES OXALATNIEDERSCHLAGS

Das Becherglas und den Tiegel auswaschen, bis der Ammoniumoxalatüberschuß vollständig beseitigt ist (dies ist der Fall, wenn kein Chlorid mehr im Waschwasser festzustellen ist). Den Tiegel in das 400-ml-Becherglas geben. Den Niederschlag mit 50 ml heißer Schwefelsäure (4.2) auflösen. Den Inhalt des Becherglases mit Wasser auf ungefähr 100 ml auffüllen und auf 70 bis 80 °C erhitzen. Tropfenweise mit der Permanganatlösung (4.9) titrieren, bis die Rosafärbung eine Minute lang anhält. Das Volumen ist n.

9. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Der Calciumgehalt des Düngemittels ergibt sich aus:

$$(\%) \text{ Ca} = n \times 0,2004 \times \frac{t}{0,02} \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

Dabei bedeuten:

n = Zahl der verbrauchten ml Permanganatlösung.

m = Masse der Probemenge in Gramm.

v₂ = Volumen des aliquoten Teils in ml.

v₁ = Volumen der Extraktionslösung in ml.

t = Molarität der Permanganatlösung in mol/l.

$$(\%) \text{ CaO} = (\%) \text{ Ca} \times 1,400.$$

Methode 8.7

BESTIMMUNG VON MAGNESIUM DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Bestimmung des Magnesiums in Düngemittel-extrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Angabe des Gesamtmagnesiums und/oder des wasserlöslichen Magnesiums vorgeschrieben und die Herstellung der Extraktionslösung zur Analyse nach den Methoden 8.1 und 8.3 vorgesehen ist.

Ausgenommen sind die Düngemittel gemäß dem Anhang der Richtlinie 89/284/EWG über Sekundärnährstoffe: Typ 4 (Kieserit), Typ 5 (Magnesiumsulfat), Typ 7 (Kieserit mit Kaliumsulfat). Bei diesen Düngemitteln ist Methode 8.8 anzuwenden. Die vorliegende Methode kann auf alle Düngemittel-extrakte angewendet werden, die Elemente in einer Menge enthalten, die eine komplexometrische Bestimmung von Magnesium stören.

3. PRINZIP

Nach entsprechender Verdünnung des Düngemittel-extraktes wird das Magnesium durch Atom-absorptionsspektrometrie bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 1 M.

4.2. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M.

4.3. Magnesium-Standardlösung, 1,00 mg/ml Mg.

4.3.1. 1,013 g Magnesiumsulfat (MgSO₄, 7 H₂O) in 0,5-M-Salzsäurelösung (4.2) lösen und mit derselben Säure auf 100 ml auffüllen.

4.3.2. *oder:* 1,658 g Magnesiumoxid (MgO , zwei Stunden lang bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ gegläht) in ein Becherglas abwägen. 100 ml Wasser und 120 ml 1-M-Salzsäure (4.1) zufügen. Nach dem Auflösen quantitativ in einen 1 000-ml-Meßkolben überführen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Mischen.

4.3.3. *oder:* Handelsübliche Standardlösung. Für die Kontrolle dieser Standardlösung ist das Labor zuständig.

4.4. Strontiumchloridlösung

75 g Strontiumchlorid ($\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) in verdünnter Salzsäurelösung (4.2) auflösen und mit derselben Säure auf 500 ml verdünnen.

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrophonometer mit Magnesiumlampe, 285,2 nm. Ausrüstung zur Messung mit einer Acetylen-Luftflamme.

6. VORBEREITUNG DER PROBELÖSUNG

Siehe Methode 8.1 und 8.3.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Bei einem Düngemittel mit einem angegebenen Magnesiumgehalt von über 6% (= 10% MgO) 25 ml der Extraktionslösung (6) entnehmen (v_1). In einen 100-ml-Meßkolben geben, mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

Verdünnungsfaktor: $D_1 = 100/v_1$.

7.1. Mit einer Pipette 10 ml der Extraktionslösung (6) oder der Lösung nach 7.1 entnehmen. In einen 200-ml-Meßkolben geben. Mit der 0,5-M-Salzsäurelösung (4.2) auffüllen. Mischen.

Verdünnungsfaktor: 200/10.

7.3. Die Lösung (7.2) mit der 0,5-M-Salzsäurelösung (4.2) verdünnen, um eine Konzentration innerhalb des optimalen Meßbereichs des Spektrometers (5.1) zu erhalten. v_2 ist das entnommene Volumen der Lösung (7.2) auf 100 ml verdünnt.

Verdünnungsfaktor: $D_2 = 100/v_2$.

Die endgültige Meßlösung muß 10% vol der Strontiumchloridlösung (4.4) enthalten.

7.4. Herstellung einer Blindprobelösung.

Beginnend beim Extraktionsverfahren gemäß Methode 8.1 oder 8.3 eine Meßlösung herstellen, wobei lediglich die Düngemittelprobe außerachtgelassen wird.

7.5. Herstellung der Meßlösungen zur Ermittlung der Eichkurve.

Durch Verdünnen der Standardlösung (4.3) mit 0,5-M-Salzsäure mindestens 5 Eichlösungen mit steigender Konzentration herstellen, die dem optimalen Meßbereich des Gerätes (5) entsprechen. Diese Lösungen müssen 10% vol der Strontiumchloridlösung (4.4) enthalten.

7.6. Messungen

Das Meßgerät (5.1) auf die Wellenlänge 285,2 nm einstellen.

Nacheinander die atomare Absorption von Eichlösungen (7.5), Meßlösung (7.3) und Blindprobelösung (7.4) messen, wobei das Meßgerät jeweils mit der folgenden Meßlösung durchgespült wird. Diesen Vorgang dreimal wiederholen.

Die Eichkurve in Form der Abhängigkeit der mittleren Absorptionswerte der Eichlösungen (7.5) auf der Ordinate von der zugehörigen Konzentration an Magnesium in $\mu\text{g/ml}$ auf der Abszisse darstellen. Hieraus die Konzentration x_s des Magnesiums in der Meßlösung der Probe (7.3) und die Konzentration x_b der Blindprobelösung (7.4) ermitteln.

8. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Den Gehalt an Magnesium (Mg) oder Magnesiumoxid (MgO) der Probe unter Berücksichtigung des Blindversuches berechnen.

Der prozentuale Magnesiumgehalt des Düngemittels ergibt sich aus:

$$(\%) \text{ Mg} = \frac{(x_s - x_b) D_1 (200/10) D_2 500 \cdot 100}{1\ 000 \cdot 1\ 000 M}$$

Dabei bedeuten:

x_s = Konzentration der Meßlösung (7.3) in μg pro Milliliter, die aus der Eichkurve abgelesen wurde.

x_b = Konzentration der Blindlösung in μg pro Milliliter, die aus der Eichkurve abgelesen wurde.

D_1 = Verdünnungsfaktor nach Verdünnung gemäß (7.1). Bei einer Entnahme von 25 ml beträgt der Faktor 4. Ohne Verdünnung beträgt der Faktor 1.

D_2 = Verdünnungsfaktor nach Verdünnung gemäß (7.3).

M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach 8.1 bzw. 8.3 in g.

$$(\%) \text{ MgO} = (\%) \text{ Mg} / 0,6$$

Methode 8.8

KOMPLEXOMETRISCHE BESTIMMUNG VON MAGNESIUM

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Bestimmung des Magnesiums in Düngemittel-extrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für folgende EWG-Düngemittel, für die die Angabe des Gesamtmagnesiums und/oder des wasserlöslichen Magnesiums vorgeschrieben ist:

- Düngemittel gemäß der Richtlinie 76/116/EWG: Einnährstoff-Stickstoffdünger vom Typ 1 b (Kaliumnitrat und Magnesiumnitrat), Typ 7 (Stickstoff-Magnesiumsulfat), Typ 8 (Stickstoffdünger mit Magnesium), Einnährstoff-Kalidünger vom Typ 2 (angereichertes Kaliohsalz), Typ 4 (Kaliumchlorid mit Magnesium), Typ 5 (Kaliumsulfat mit Magnesium);
- Düngemittel gemäß Anhang der Richtlinie 89/284/EWG über Sekundärnährstoffe.

3. PRINZIP

Das Magnesium wird nach einer der Methoden 8.1 und/oder 8.3 in Lösung gebracht. Zunächst wird mit EDTA die Summe von Ca + Mg in Gegenwart von Eriochromschwarz T, dann mit EDTA in Gegenwart von Calcein oder Calconcarbonsäure Ca allein titriert. Das Magnesium wird aus der Differenz ermittelt.

4. REAGENZIEN

4.1. Magnesiumstandardlösung, 0,05 Molar.

4.1.1. 1,232 g. Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in 0,5-M-Salzsäurelösung (4.11) lösen und mit derselben Säure auf 100 ml auffüllen;

4.1.2. oder: 2,016 g Magnesiumoxid, (MgO , zwei Stunden bei 600 °C gegläht) in ein Becherglas abwägen. 100 ml Wasser und 120 ml 1-M-Salzsäure (4.12) zugeben. Nach dem Auflösen quantitativ in einen 1 000-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. 1 ml dieser Lösungen müßte 1,216 mg Mg (= 2,016 mg/Mg/O) enthalten. Der Gehalt dieser Standardlösungen ist zu überprüfen.

4.2. EDTA-Lösung, 0,05 Molar

18,61 g des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in ein 1 000-ml-Becherglas einwiegen. Mit 600–800 ml Wasser auflösen. Die Lösung quantitativ in

einen 1 000-ml-Meßkolben überführen. Zur Marke auffüllen. Mischen. Diese Lösung gegenüber der Lösung (4.1) kontrollieren. Dazu 20 ml der letzteren entnehmen und nach 7.2. der Analysevorschrift titrieren.

1 ml der EDTA-Lösung müßte 1,216 mg Mg (= 2,016 mg MgO) und 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO) entsprechen. (Siehe Anmerkungen 10.1 und 10.6.)

4.3. Calciumstandardlösung, 0,05 Molar

5,004 g trockenes Calciumcarbonat in ein Becherglas abwiegen. 100 ml Wasser und unter Umrühren 120 ml 1-M-Salzsäure (4.12) nach und nach hinzufügen. Zum Kochen bringen, um das Kohlendioxid auszutreiben. Abkühlen lassen und die Lösung quantitativ in einen 1 000-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Mischen. Den Gehalt dieser Lösung mittels Lösung (4.2) nach 7.3 der Analysevorschrift überprüfen. 1 ml der Standardlösung müßte 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO) und 1 ml 0,05 molare EDTA-Lösung (4.2) entsprechen.

4.4. Calceinindikator

In einem Mörser 1 g Calcein mit 100 g Natriumchlorid sorgfältig mischen. 0,010 g dieser Mischung verwenden. Der Indikator schlägt von grün nach orange um. Es muß so lange titriert werden, bis man ein Orange frei von grünen Reflexen erhält.

4.5. Calconcarbonsäure — Indikator

0,40 g Calconcarbonsäure in 100 ml Methanol lösen. Die Haltbarkeit beträgt etwa 4 Wochen. 3 Tropfen dieser Lösung verwenden. Der Indikator schlägt von rot nach blau um. Es muß so lange titriert werden, bis man ein reines Blau frei von roten Reflexen erhält.

4.6. Eriochromschwarz-Indikator

0,30 g Eriochromschwarz T in einer Mischung aus 25 ml Propanol-1 und 15 ml Triethanolamin lösen. Die Haltbarkeit beträgt etwa 4 Wochen. Drei Tropfen dieser Lösung verwenden. Der Indikator schlägt von rot nach blau um. Es muß so lange titriert werden, bis man ein Blau ohne rote Reflexe erhält. Der Farbumschlag erfolgt nur in Anwesenheit von Magnesium. Falls notwendig, 0,1 ml der Standardlösung (4.1) hinzufügen.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calcium und Magnesium wird zunächst das Calcium und dann das Magnesium als Komplex mit EDTA gebunden. In diesem Fall werden die beiden Elemente zusammen titriert.

4.7. Kaliumcyanidlösung

Wäßrige Lösung von KCN, 2%ig. (Mit dem Munde darf nicht abpipettiert werden und siehe Bemerkung 10.7).

4.8. Lösung von Kaliumhydroxid und Kaliumcyanid

280 g KOH und 66 g KCN in Wasser lösen. Die Lösung in einem 1 000-ml-Meßkolben zur Marke auffüllen. Mischen.

4.9. Pufferlösung, pH 10,5

In einem 500-ml-Meßkolben 33 g Ammoniumchlorid mit 200 ml Wasser lösen. 250 ml Ammoniak (Dichte 0,91) zugeben. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Den pH-Wert dieser Lösung regelmäßig kontrollieren.

4.10. Verdünnte Salzsäure

1 Teil Salzsäure (Dichte 1,18) und 1 Teil Wasser.

4.11. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M.

4.12. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 1 M.

4.13. 5-M-Natriumhydroxidlösung.

5. GERÄTE

5.1. Magnetischer oder mechanischer Rührer.

5.2. PH-Meter.

6. KONTROLLBESTIMMUNG

Unter Verwendung aliquoter Teile der Lösungen (4.1) und (4.3) eine Bestimmung ausführen. Dabei ein der Analyselösung der Probe in etwa vergleichbares Ca/Mg-Verhältnis einhalten. Zu diesem Zweck (a) ml der Standardlösung (4.3) und (b - a) ml der Standardlösung (4.1) entnehmen. (a) und (b) entspricht der Anzahl der bei den zwei Titrationen der Analyselösung nach 8.2 und 8.3 verbrauchten ml EDTA-Lösung. Dieses Vorgehen ist nur dann genau, wenn die EDTA-, Calcium- und Magnesium-Standardlösungen exakt äquivalent sind. Ist dies nicht der Fall, sind entsprechende Korrekturen anzubringen.

7. VORBEREITUNG DER PROBELÖSUNG

Siehe Methoden 8.1 und 8.3.

8. BESTIMMUNG

8.1. Analyselösung

Soweit möglich, sollte der aliquote Teil der Probelösung zwischen 9 und 18 mg Magnesium (= 15 bis 30 mg MgO) enthalten.

8.2. Titration in Gegenwart von Eriochromschwarz T

Den aliquoten Teil (8.1) der Probelösung in ein 400-ml-Becherglas pipettieren. Die überschüssige Säure unter Verwendung des pH-Meters (5.2) mit der 5-M-Natriumhydroxidlösung (4.13) neutralisieren. Mit Wasser bis auf ungefähr 100 ml verdünnen. 5 ml Pufferlösung (4.9) hinzufügen. Der am pH-Meter gemessene pH-Wert muß $10,5 \pm 0,1$ betragen. 2 ml Kaliumcyanidlösung (4.7) und drei Tropfen des Eriochromschwarz-Indikators (4.6) hinzugeben. Mit dem Rührer (5.1) mäßig rühren. Mit der EDTA-Lösung (4.2) titrieren. (Siehe 10.2, 10.3, 10.4). „b“ ist die Anzahl der Milliliter der 0,05-molaren EDTA-Lösung.

8.3. Titration in Gegenwart von Calcein oder Calconcarbonsäure

Den nämlichen aliquoten Teil, der dem bei der Titration nach 8.2 entspricht, in ein 400-ml-Becherglas pipettieren. Die überschüssige Säure unter Verwendung des pH-Meters (5.2) mit der 5-M-Natriumhydroxidlösung (4.13) neutralisieren. Mit Wasser auf ungefähr 100 ml verdünnen. 10 ml der KOH/KCN-Lösung (4.8) und den Indikator 4.4 oder 4.5 hinzufügen. Mit dem Rührer (5.1) mäßig rühren. Mit der EDTA-Lösung (4.2) titrieren (siehe 10.2, 10.3, 10.4). „a“ ist die Anzahl der Millimeter der 0,05-molaren EDTA-Lösung.

9. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Für EWG-Düngemittel, die in den Anwendungsbereich dieser Methode fallen (5 g Düngemittelinwaage auf 500 ml Extraktionslösung), ergibt sich der Magnesium-Gehalt des Düngemittels aus folgender Formel:

$$(\%) \text{ MgO im Düngemittel} = \frac{(b - a) \times T}{M}$$

$$(\%) \text{ Mg im Düngemittel} = \frac{(b - a) \times T'}{M}$$

Dabei bedeuten:

a = Anzahl Milliliter der 0,05 M EDTA-Maßlösung, die bei der Titration in Gegenwart von Calcein oder Calconcarbonsäure verbraucht wurden.

b = Anzahl Millimeter der 0,05 M EDTA-Maßlösung, die bei der Titration in Gegenwart von Eriochromschwarz T verbraucht wurden.

M = Masse der Probe in Gramm, die in dem entnommenen aliquoten Teil des Düngemittel-extraktes vorhanden ist.

T = $0,2016 \times$ Molarität der 0,05-EDTA-Lösung/0,05 (siehe 4.2).

T' = $0,1216 \times$ Molarität der 0,05-EDTA-Lösung/0,05 (siehe 4.2).

10. BEMERKUNGEN

10.1. Das stoechiometrische Verhältnis von EDTA zu Metallion ist bei komplexometrischen Analysen immer 1:1, unabhängig von der Wertigkeit des Metallions und von EDTA.

- 10.2. Komplexometrische Indikatoren sind häufig empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit. Die Titrationslösung kann während der Titration verblassen. In diesem Fall sind zusätzlich ein oder zwei Tropfen des Indikators hinzuzufügen. Dies gilt vor allem für Eriochromschwarz und für Calconcarbonsäure.
- 10.3. Die Komplexe aus Metallion und Indikator sind manchmal relativ stabil, und der Farbumschlag kann sich verzögern. Deshalb müssen die letzten Tropfen des EDTA langsam zugegeben werden. Man vergewissert sich, daß man den Umschlagspunkt nicht überschritten hat, indem man einen Tropfen der 0,05-molaren Magnesium- (4.1) oder Calciumlösung (4.3) zugibt. Dies gilt insbesondere für den Komplex Eriochrommagnesium.
- 10.4. Der Farbumschlag des Indikators ist nicht von oben nach unten, sondern horizontal durch die Lösung hindurch zu beobachten, wobei das Becherglas bei guten Lichtverhältnissen auf einen weißen Untergrund zu setzen ist.
Der Farbumschlag läßt sich ebenfalls leicht beobachten, indem man das Becherglas auf ein mäßig erleuchtetes Mattglas (25-Watt-Birne) setzt.
- 10.5. Die Ausführung dieser Analyse erfordert eine gewisse Erfahrung. Man hat sich unter anderem im Beobachten des Farbumschlags mit Hilfe der Standardlösungen (4.1 und 4.3) zu üben. Es wird angeraten, die Bestimmungen immer durch dieselbe Person durchführen zu lassen.
- 10.6. Die Verwendung einer EDTA-Lösung mit zugesichertem Titer (Titrisol, Normex z. B.) kann die Überprüfung der Äquivalenz der Standardlösungen (4.1, 4.2 und 4.3) vereinfachen.
- 10.7. Kaliumcyanidhaltige Lösungen dürfen nicht in den Ausguß gegossen werden, ohne daß vorher das Cyanid in eine unbedenkliche Verbindung überführt wird. Dies kann z. B. durch Oxydation mit Natriumhypochlorid im Alkalischen geschehen.

Methode 8.9

BESTIMMUNG VON SULFAT

1. ZWECK
Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Bestimmung des Schwefels, der in Form von Sulfat in Düngemittlextrakten vorhanden ist, fest.
2. ANWENDUNGSBEREICH
Diese Methode gilt für die Bestimmung des Sulfats, das in den nach den Methoden 8.1, 8.2, 8.3 und 8.4 gewonnenen Extrakten enthalten ist.
3. PRINZIP
Gravimetrische Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat.
4. REAGENZIEN
 - 4.1. Verdünnte Salzsäure 1:1.
Ein Volumenteil Salzsäure (Dichte 1,18) und ein Volumenteil Wasser.
 - 4.2. Bariumchloridlösung, wäßrige Lösung von 122 g/l $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 - 4.3. Silbernitratlösung, wäßrige Lösung von 5 g/l AgNO_3 .
5. GERÄTE
 - 5.1. Porzellanschalen für die Verbrennung.
 - 5.2. Wasserbad.
 - 5.3. Trockenschrank, auf eine Temperatur von $105\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ einstellbar.
 - 5.4. Elektrischer Ofen, auf eine Temperatur von $800\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$ und eine oxydierende Atmosphäre einstellbar.

6. DURCHFÜHRUNG

6.1. Probemenge

Mit einer Pipette einen aliquoten Teil der unter 2 aufgeführten Extraktionslösung entnehmen, der 20 bis 100 mg S entsprechend 50 bis 250 mg SO₃ enthält.

Diesen aliquoten Teil in ein entsprechend großes Becherglas geben. 20 ml verdünnte Salzsäure (4.1) hinzufügen. Mit Wasser auf etwa 300 ml auffüllen.

6.2. Fällung

Die Lösung zum Kochen bringen. Ca. 20 ml Bariumchloridlösung (4.2) tropfenweise zufügen und dabei die Lösung im Becherglas kräftig durchrühren. Einige Minuten kochen lassen.

Das mit einem Uhrglas abgedeckte Becherglas eine Stunde lang ins siedende Wasserbad (5.2) stellen. Anschließend den Niederschlag bei etwa 60 °C stehen lassen, bis die überstehende Lösung klar ist. Vom Wasserbad nehmen und abkühlen lassen. Die klare Lösung über ein aschefreies feinporiges Filter abgießen. Den Niederschlag mehrmals mit entsprechend viel Wasser dekantierend waschen. Den Niederschlag abfiltrieren und noch so lange auswaschen, bis das Waschwasser frei von Chlorid ist. Dies kann mit Hilfe der Silbernitratlösung (4.3) überprüft werden.

6.3. Veraschung und Auswiegen des Niederschlags

Das Filter mit dem Niederschlag in eine Porzellanschale (5.1) geben, die vorher auf 0,1 mg genau gewogen wurde. Im Trockenschrank (5.3) vortrocknen und dann eine halbe Stunde bei 800 °C im Muffelofen (5.4) veraschen. In einem Exsikkator abkühlen lassen und dann auf 0,1 mg genau auswiegen.

7. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

1 mg Bariumsulfat entspricht 0,137 mg S oder 0,343 mg SO₃.

Der prozentuale Schwefelanteil des Düngemittels errechnet sich wie folgt:

$$(\%) S = w \times 0,0137 \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

$$(\%) SO_3 = (\%) S \times 2,5$$

Dabei bedeuten:

w = Gewicht des Bariumsulfatniederschlags in mg.

v₁ = Volumen der Extraktionslösung in ml.

v₂ = Volumen des aliquoten Teils in ml.

m = Masse der Probemenge in g.

Methode 8.10

BESTIMMUNG VON NATRIUM

1. ZWECK

Das vorliegende Dokument legt eine Methode zur Bestimmung des Natriums in Düngemittel-extrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Diese Methode gilt für EWG-Düngemittel, für die die Richtlinie 89/284/EWG die Angabe des Natriums vorschreibt.

3. PRINZIP

Nach entsprechender Verdünnung des nach der Methode 8.1 und/oder 8.3 hergestellten Extrakts wird der Natriumgehalt der Lösung durch Emissionsflammspektrometrie bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure 1:1.

1 Volumenteil Salzsäure (Dichte 1,18) und 1 Volumenteil Wasser.

4.2. Aluminiumnitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.4.3. Cäsiumchlorid CsCl .4.4. Natriumchlorid, wasserfrei, NaCl .

4.5. Cäsiumchlorid- und Aluminiumnitratlösung: in einem 1 000-ml-Meßkolben 50 g Cäsiumchlorid (4.3) und 250 g Aluminiumnitrat (4.2) auflösen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

4.6. Natriumstandardlösung mit 1 mg Na pro ml. 2,542 g Natriumchlorid (4.4) in einem 1 000-ml-Meßkolben mit Wasser lösen. 10 ml Salzsäure (4.1) zufügen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

5. GERÄTE

Spektrometer zur Messung der Flammenemission bei 589,3 nm.

6. STANDARDLÖSUNGEN

6.1. 10 ml Standardlösung (4.6) in einen 250-ml-Meßkolben geben. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Konzentration der Lösung: 40 $\mu\text{g/ml}$ Na.6.2. Jeweils 0, 5, 10, 15, 20 und 25 ml der nach 6.1 hergestellten Lösung in einen 100-ml-Meßkolben geben. 10 ml der Lösung (4.5) hinzufügen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Konzentration der Lösungen: 0, 2, 4, 6, 8, 10 $\mu\text{g/ml}$ Na.

7. HERSTELLUNG DER MESSLÖSUNGEN

Je nach dem voraussichtlichen Natriumgehalt der Düngemittelprobe (5 g Düngemittelinwaage in 500 ml) die Extraktionslösung nach folgender Tabelle verdünnen:

(% Na_2O)	(% Na)	Zwischenverdünnung		Endverdünnung		Verdünnungsgrad
		Probemenge (ml) (v_2)	Verdünnung auf ml (v_3)	Probemenge (ml) (v_4)	Verdünnung auf ml	
3—5	2,2—3,7	10	50	10	100	50
5—10	3,7—7,4	10	100	10	100	100
10—20	7,4—15	10	100	5	100	200
20—38	15—28	5	100	5	100	400

Zur Herstellung der Zwischenverdünnung Wasser verwenden. Zur Herstellung der Endverdünnung 10 ml Lösung (4.5) zufügen. Den 100-ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

Bei einer Probemenge von 1 g für die Einwaage ist die Probemenge für die Herstellung der Endverdünnung (v_4) mit 5 zu multiplizieren.

8. MESSUNGEN

Das Spektrometer (5.1) für die Messungen bei 589,3 nm bereitstellen. Zum Kalibrieren des Gerätes die Strahlungsintensität der Standardlösungen (6.2) messen. Hierzu die Empfindlichkeit des Meßgerätes so einstellen, daß bei Verwendung der Standardlösung mit der höchsten Konzentration für die Meßwertanzeige der gesamte Skalenbereich ausgeschöpft wird. Danach die Strahlungsintensität für die Meßlösung der Analyseprobe (7) feststellen. Den Vorgang dreimal wiederholen.

9. BERECHNUNG DES ERGEBNISSES

Zur Erstellung der Eichkurve den durchschnittlichen Meßwert für die jeweilige Standardlösung auf der Ordinate und die entsprechende Konzentration an Natrium in μg pro ml auf der Abszisse aufzeichnen. Die Natriumkonzentration der Probelösung aus der Eichkurve entnehmen. Den Natriumgehalt des Düngemittels unter Berücksichtigung des Verdünnungsgrades errechnen. Die Ergebnisse in Prozentanteilen der Probe angeben. Der prozentuale Natriumgehalt (Na) des Düngemittels errechnet sich nach folgender Formel:

$$(\%) \text{Na} = x \cdot \frac{v_3}{v_4} \cdot \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{10^{-2}}{m}$$
$$(\%) \text{Na}_2\text{O} = (\%) \text{Na} \times 1,348$$

Dabei bedeuten:

x = Konzentration der Meßlösung in μg pro ml.

v₁ = Volumen der Extraktionslösung in ml.

v₂ = Volumen des aliquoten Teils der Zwischenverdünnung in ml.

v₃ = Volumen der Zwischenverdünnung in ml.

v₄ = Volumen des aliquoten Teils der Endverdünnung in ml (in 100 ml).

m = Masse der Probemenge in g.
