RICHTLINIE 95/8/EG DER KOMMISSION

vom 10. April 1995

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

(Analysemethoden für Spurennährstoffe mit einer Konzentration von mehr als 10 %)

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Gemeinschaft,

gestützt auf die Richtlinie 76/116/EWG des Rates vom 18. Dezember 1975 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Düngemittel (1), geändert durch die Richtlinie 89/530/EWG (2), insbesondere auf Artikel 9 Absatz 2,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Artikel 8 des Vertrags legt einen Raum ohne Binnengrenzen fest, in dem der freie Verkehr von Waren, Personen, Dienstleistungen und Kapital gewährleistet ist.

Die Richtlinie 89/530/EWG ergänzt und ändert die Richtlinie 76/116/EWG hinsichtlich der Spurennährstoffe Bor, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink in Düngemitteln.

Die Richtlinie 77/535/EWG der Kommission (3), zuletzt geändert durch die Richtlinie 93/1/EWG (4), sieht amtliche Kontrollen von EG-Düngemitteln vor, auf deren Grundlage festgestellt werden soll, ob die aufgrund der Gemeinschaftsvorschriften festgelegten Anforderungen hinsichtlich der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Düngemittel erfüllt sind. Diese Richtlinie ist dahin gehend zu ergänzen, daß die von der Richtlinie 89/530/EWG erfaßten Düngemittel ebenfalls amtlich geprüft werden können.

Unter Berücksichtigung des Geltungsbereichs und der Auswirkungen dieser Richtlinie sind die geplanten Gemeinschaftsmaßnahmen zur Verwirklichung der Zielvorgaben nicht nur notwendig, sondern unerläßlich. Diese Ziele können die einzelnen Mitgliedstaaten nicht alleine erreichen. Außerdem ist ihre Verwirklichung auf Gemeinschaftsebene schon in der Richtlinie 76/116/EWG vorgesehen.

Die in dieser Richtlinie vorgesehenen Maßnahmen entsprechen der Stellungnahme des Ausschusses für die Anpassung der Richtlinien zur Beseitigung der technischen Handelshemmnisse bei Düngemitteln an den technischen Fortschritt —

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN:

Artikel 1

Die im Anhang aufgeführten Methoden werden in den Anhang II der Richtlinie 77/535/EWG aufgenommen.

Diese Methoden gelten für die Bestimmung jedes Spurennährstoffs in EG-Düngemitteln mit einem angegebenen Gehalt von mehr als 10 %.

Artikel 2

(1) Die Mitgliedstaaten setzen die erforderlichen Vorschriften in Kraft, um dieser Richtlinie bis zum 31. Dezember 1995 nachzukommen. Sie setzen die Kommission unverzüglich davon in Kenntnis.

Wenn die Mitgliedstaaten diese Vorschriften erlassen, nehmen sie in diesen Vorschriften selbst oder durch einen Hinweis bei der amtlichen Veröffentlichung auf diese Richtlinie Bezug. Die Mitgliedstaaten regeln die Einzelheiten dieser Bezugnahme.

(2) Die Mitgliedstaaten teilen der Kommission den Wortlaut 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 10. April 1995

Für die Kommission

Martin BANGEMANN

Mitglied der Kommission

(1) ABl. Nr. L 24 vom 30. 1. 1976, S. 21.
(2) ABl. Nr. L 281 vom 30. 9. 1989, S. 116.
(3) ABl. Nr. L 213 vom 22. 8. 1977, S. 1.
(4) ABl. Nr. L 113 vom 7. 5. 1993, S. 17.

ANHANG

„Methoden 10

SPURENNÄHRSTOFFE MIT EINER KONZENTRATION VON MEHR ALS 10 %

Methode 10.1

EXTRAKTION VON GESAMTSPURENNÄHRSTOFFEN

1. ZWECK

Dieses Dokument legt die Methode zur Extraktion folgender Spurennährstoffe fest: Gesamt-Bor, Gesamt-Kobalt, Gesamt-Kupfer, Gesamt-Eisen, Gesamt-Mangan, Gesamt-Molybdän und Gesamt-Zink. Ziel ist es, dabei ein Minimum an Extraktionen durchzuführen, damit möglichst aus ein und demselben Extrakt die Bestimmung des Gesamtgehalts jedes einzelnen Spurennährstoffs erfolgen kann.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EG-Düngemittel, für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtgehalts eines oder mehrerer der folgenden Spurennährstoffe vorgeschrieben ist: Bor, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink. Sie ist auf die Bestimmung jedes Spurennährstoffs mit einem angegebenen Gehalt von mehr als 10 % anzuwenden.

3. PRINZIP

Lösen einer Probe in verdünnter, kochender Salzsäure.

Anmerkung: Die Extraktion erfolgt empirisch und kann je nach Erzeugnis und den übrigen Bestandteilen eines Düngemittels mehr oder weniger vollständig sein. Besonders bei bestimmten Manganoxiden kann die extrahierte Menge an Mangan deutlich niedriger sein als die in dem Produkt enthaltene Gesamtmenge. Es obliegt dem Düngemittelhersteller, dafür zu sorgen, daß der angegebene Gehalt tatsächlich der Menge entspricht, die unter den gegebenen methodischen Bedingungen in Lösung gebracht werden kann.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure (HCl), ungefähr 6 M

1 Volumenteil Salzsäure (ρ = 1,18 g/ml) mit 1 Volumenteil Wasser mischen.

4.2. Konzentrierte Ammoniaklösung (NH_4OH, ρ = 0,9 g/ml)

5. GERÄTE

5.1. Elektrische Heizplatte mit regulierbarer Temperatureinstellung

5.2. pH-Meter

Anmerkung: Keine Geräte aus Borosilikatglas verwenden, wenn in einem Extrakt die Bestimmung von Bor vorgesehen ist. Da die Extraktion durch Kochen erfolgt, sind Geräte aus Teflon oder Quarz geeignet. Bei Verwendung borhaltiger Detergenzien zum Reinigen der Laborgeräte müssen diese sehr sorgfältig nachgespült werden.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1 der Richtlinie 77/535/EWG.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probemenge

Je nach angegebenem Nährstoffgehalt des Produkts 1 oder 2 g Düngemittel abwiegen. Zur Herstellung einer Endlösung, die nach entsprechender Verdünnung in den Meßbereich der jeweiligen Methode fällt, ist die folgende Tabelle anzuwenden. Die Proben sind auf 1 mg genau abzuwiegen.

Angegebener Gehalt des Spurennährstoffs im Düngemittel (%)	> 10 < 25	≥ 25
Probemenge (g)	2	1
Masse des Spurennährstoffs in der Probemenge (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Volumen des Extrakts V (ml)	500	500
Konzentration des Spurennährstoffs im Extrakt (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Die Proben in ein 250-ml-Becherglas einwiegen.

7.2. Probelösung

Die eingewogene Probe gegebenenfalls mit Wasser leicht anfeuchten. Vorsichtig zunächst in kleinen Teilmengen 10 ml der verdünnten Salzsäure (4.1) je Gramm der eingesetzten Düngemittelprobe und anschließend 50 ml Wasser zufügen. Becherglas mit einem Uhrglas abdecken. Mischen. Auf der Heizplatte zum Kochen bringen und 30 Minuten kochen lassen. Abkühlen lassen, dabei von Zeit zu Zeit umrühren. Die Lösung quantitativ in einen 500-ml-Meßkolben umfüllen. Mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Mischen. Durch ein trockenes Filter in ein sauberes, trockenes Gefäß abfiltrieren. Die ersten Anteile des Filtrats verwerfen. Das Filtrat muß vollkommen klar sein.

Es wird empfohlen, die Bestimmungen an aliquoten Teilen des klaren Filtrats unverzüglich durchzuführen. Ist dies nicht möglich, sind die Auffanggefäße zu verschließen.

Anmerkung: Extrakte, in denen der Borgehalt zu bestimmen ist, müssen durch Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung (4.2) auf einen pH-Wert zwischen 4 und 6 eingestellt werden.

8. BESTIMMUNGEN

Die Bestimmung jedes Spurennährstoffs ist anhand eines aliquoten Teils durchzuführen, so wie es in jeder Methode spezifisch angezeigt ist.

Für die Bestimmung von Nährstoffen in Chelat- oder Komplexformen können die Methoden 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 und 10.10 nicht angewandt werden. In diesen Fällen muß vor der Bestimmung die Methode 10.3 angewandt werden.

Im Fall einer Bestimmung durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (Methoden 10.8 und 10.11) ist eine solche Behandlung in der Regel nicht erforderlich.

Methode 10.2

EXTRAKTION VON WASSERLÖSLICHEN SPURENNÄHRSTOFFEN

1. ZWECK

Dieses Dokument legt die Methode zur Extraktion folgender wasserlöslicher Spurennährstoffe fest: Bor, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink. Ziel ist es, dabei ein Minimum an Extraktionen durchzuführen, damit möglichst aus ein und demselben Extrakt die Bestimmung des Gehalts jedes einzelnen Spurennährstoffs erfolgen kann.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für EG-Düngemittel, für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des wasserlöslichen Gehalts eines oder mehrerer der folgenden Spurennährstoffe vorgeschrieben ist: Bor, Kobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän und Zink. Sie ist auf die Bestimmung jedes Spurennährstoffs mit einem angegebenen Gehalt von mehr als 10 % anzuwenden.

3. PRINZIP

Lösen der Spurennährstoffe durch Behandeln einer Düngemittelprobe mit Wasser bei 20 ± 2 °C.

Anmerkung: Die Extraktion erfolgt empirisch und kann mehr oder weniger vollständig sein.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure (HCl), ungefähr 6 M

1 Volumenteil Salzsäure (ρ = 1,18 g/ml) mit 1 Volumenteil Wasser mischen.

5. GERÄTE

Mechanischer Rotationsschüttelapparat mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute

Anmerkung: Keine Geräte aus Borosilikatglas verwenden, wenn in einem Extrakt die Bestimmung von Bor vorgesehen ist. In diesem Fall sind Geräte aus Teflon oder Quarz geeignet. Bei Verwendung borhaltiger Detergenzien zum Reinigen der Laborgeräte müssen diese sehr sorgfältig nachgespült werden.

6. PROBEVORBEREITUNG

Siehe Methode Nr. 1 der Richtlinie 77/535/EWG.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Probemenge

Je nach angegebenem Nährstoffgehalt des Produkts 1 oder 2 g Düngemittel abwiegen. Zur Herstellung einer Endlösung, die nach entsprechender Verdünnung in den Meßbereich der jeweiligen Methode fällt, ist die folgende Tabelle anzuwenden. Die Proben sind auf 1 mg genau abzuwiegen.

Angegebener Gehalt des Spurennährstoffs im Düngemittel (%)	> 10 < 25	≥ 25
Probemenge (g)	2	1
Masse des Spurennährstoffs in der Probemenge	> 200 < 500	≥ 250
Volumen des Extrakts V (ml)	500	500
Konzentration des Spurennährstoffs im Extrakt (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Die Proben in ein 500-ml-Meßkolben einwiegen.

7.2. Probelösung

Etwa 400 ml Wasser zufügen.

Den Kolben gut verschließen. Durch kräftiges Umschütteln per Hand die Probe gut dispergieren. Den Kolben in den Schüttelapparat (5.1) einspannen und 30 Minuten mit 35 bis 40 Umdrehungen pro Minute rotieren lassen. Den Kolben mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen.

7.3. Meßlösung

Unverzüglich durch ein trockenes Filter in ein sauberes, trockenes Gefäß abfiltrieren. Das Gefäß verschließen. Die Bestimmung(en) unmittelbar nach der Filtration durchführen.

Anmerkung: Wird das Filtrat mit der Zeit trübe, die Extraktion in einem Meßkolben mit einem Volumen V_e gemäß 7.1 und 7.2 wiederholen. Abfiltrieren in einem Meßkolben mit einem Volumen W, der vorher getrocknet wurde und in den dann 5 ml verdünnter Salzsäure (4.1) vorgelegt worden sind. Genau in dem Augenblick, in welchem die Marke des Meßkolbens erreicht wird, die Filtration abbrechen. Mischen.

Unter diesen Bedingungen gilt für den Wert von V bei Berechnung der Ergebnisse

$$V = V_e \times W/(W-5)$$

Bei der Berechnung der Ergebnisse sind von diesem Wert V die Verdünnungen abhängig.

8. BESTIMMUNGEN

Die Bestimmung jedes Spurennährstoffs ist anhand eines aliquoten Teils durchzuführen, so wie es in jeder Methode spezifisch angezeigt ist.

Für die Bestimmung von Nährstoffen in Chelat- oder Komplexformen können die Methoden 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 und 10.10 nicht angewandt werden. In diesen Fällen muß vor der Bestimmung die Methode 10.3 angewandt werden.

Im Fall einer Bestimmung durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (Methoden 10.8 und 10.11) ist eine solche Behandlung in der Regel nicht erforderlich.

Methode 10.3

BESEITIGUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN AUS DÜNGEMITTELEXTRAKTEN

1. ZWECK

Dieses Dokument legt eine Methode zur Beseitigung von organischen Verbindungen aus Düngemittelextrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, die nach der Methode 10.1 oder 10.2 extrahiert werden und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe von Gesamtgehalten und/oder wasserlöslichen Gehalten an einem oder mehreren Spurennährstoffen vorgeschrieben ist.

Anmerkung: Durch geringe Mengen organischer Substanz werden atomabsorptionsspektrometrische Bestimmungsverfahren in der Regel nicht beeinflußt.

3. PRINZIP

Im aliquoten Teil eines Extrakts vorhandene organische Verbindungen werden mittels Wasserstoffperoxid oxydiert.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure (HCl), ungefähr 0,5 M

1 Volumenteil Salzsäure (ρ = 1,18 g/ml) mit 20 Volumenteilen Wasser mischen.

4.2. Wasserstoffperoxidlösung (30 % H_2O_2, ρ = 1,11 g/ml), frei von Spurennährstoffen

5. GERÄTE

Elektrische Heizplatte mit regulierbarer Temperatureinstellung

6. DURCHFÜHRUNG

25 ml der nach der Methode 10.1 oder 10.2 hergestellten Extraktionslösung entnehmen und in ein 100-ml-Becherglas geben. Im Fall von Methode 10.2 5 ml der verdünnten Salzsäure (4.1) zufügen. Daraufhin 5 ml der Wasserstoffperoxidlösung (4.2) zugeben. Mit einem Uhrglas abdecken. Bei Raumtemperatur etwa 1 Stunde oxidieren lassen, dann allmählich erhitzen und 30 Minuten kochen. Falls erforderlich, nach dem Abkühlen der Lösung weitere 5 ml der Wasserstoffperoxidlösung beigeben. Überschüssiges Wasserstoffperoxid durch Kochen entfernen. Abkühlen lassen. Quantitativ in einen 50-ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Gegebenenfalls filtrieren.

Diesem Verdünnungsschritt ist bei der Entnahme aliquoter Teile sowie bei der Berechnung der Nährstoffgehalte des Düngemittels Rechnung zu tragen.

Methode 10.4

BESTIMMUNG VON EISEN UND ZINK IN DÜNGEMITTELEXTRAKTEN DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE (ALLGEMEINES VERFAHREN)

1. ZWECK

Dieses Dokument legt eine allgemeine Methode zur Bestimmung von Eisen und Zink in Düngemittelextrakten durch Atomabsorptionsspektrometrie fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für die Analyse von Düngemittelproben, die nach der Methode 10.1 oder 10.2 extrahiert werden und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe von Gesamtgehalten und/oder wasserlöslichen Gehalten an Eisen, Zink oder beiden Spurennährstoffen vorgeschrieben ist.

Eine genaue Beschreibung verfahrenstechnischer Anpassungen für die verschiedenen Spurennährstoffe erfolgt bei den entsprechenden Analysemethoden.

Anmerkung: Durch geringe Mengen organischer Substanz werden atomabsorptionsspektrometrische Bestimmungsverfahren in der Regel nicht beeinflußt.

3. PRINZIP

Nach einer eventuellen Behandlung zur Verminderung oder Beseitigung störender Stoffe wird der Düngemittelextrakt so verdünnt, daß die Konzentration des zu bestimmenden Spurennährstoffs bei der entsprechenden Wellenlänge im optimalen Meßbereich des Spektrometers liegt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure (HCl), ungefähr 6 M

1 Volumenteil Salzsäure (ρ = 1,18 g/ml) mit 1 Volumenteil Wasser mischen.

4.2. Verdünnte Salzsäure (HCl), ungefähr 0,5 M

1 Volumenteil Salzsäure (ρ = 1,18 g/ml) mit 20 Volumenteilen Wasser mischen.

4.3. Lanthansalzlösung mit 10 g La pro Liter

Dieses Reagenz wird zur Bestimmung von Eisen und Zink verwendet. Es kann folgendermaßen hergestellt werden:

a) durch Lösen von Lanthanoxid in Salzsäure.

In einem 1 000-ml-Meßkolben 11,73 Lanthanoxid (La_2O_3) in 150 ml Wasser suspendieren. Anschließend 120 ml 6-M-Salzsäure (4.1) zufügen. Nach dem Auflösen mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Diese Lösung ist eine etwa 0,5-M-Salzsäure;

oder

b) aus Lanthanchlorid, -nitrat oder -sulfat.

In einem 1 000-ml-Meßkolben 26,7 g Lanthan(III)chlorid-Heptahydrat ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$) oder 31,2 g Lanthan(III)nitrat-Hexahydrat [$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] oder 26,2 g Lanthan(III)sulfat-Nonahydrat [$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$] in 150 ml Wasser auflösen. Anschließend 85 ml der 6-M-Salzsäure (4.1) zufügen. Mit Wasser zur Marke auffüllen. Mischen. Diese Lösung ist eine etwa 0,5-M-Salzsäure.

4.4. Eichlösungen

Zu ihrer Herstellung siehe die jeweilige Methode für die Bestimmung des entsprechenden Spurennährstoffs.

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrometer, ausgestattet mit einer für den jeweils zu bestimmenden Spurennährstoff charakteristischen Strahlungsquelle.

Die Bedienungsperson muß die Gebrauchsanweisungen des Herstellers befolgen. Sie muß im Umgang mit dem Gerät vertraut sein.

Durch das Gerät muß, sofern erforderlich, eine Untergrundkompensation möglich sein (z. B. Zn). Ist bei einer Methode nichts anderes angegeben, werden als Gas Luft und Acetylen verwendet.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Herstellung der Lösungen zur Bestimmung der Spurenelemente

Siehe die Methoden 10.1 und/oder 10.2 und gegebenenfalls 10.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Einen aliquoten Teil des nach der Methode 10.1, 10.2 oder 10.3 gewonnenen Extrakts mit Wasser und/oder Salzsäure (4.1 oder 4.2) so verdünnen, daß in der endgültigen Meßlösung des zu bestimmenden Spurennährstoffs eine Konzentration erreicht wird, die dem Bereich der Eichlösungen (7.2) entspricht. Dabei soll dann auch die Konzentration an Salzsäure wenigstens 0,5 M betragen und 2,5 M nicht überschreiten. Um dies zu erreichen, können ein oder mehrere Verdünnungsschritte erforderlich sein.

Für die endgültige Lösung einen aliquoten Teil des verdünnten Extrakts mit einem Volumen „a" (ml) in einen 100-ml-Meßbecher geben. 10 ml Lanthansalzlösung (4.3) hinzufügen. Mit der 0,5-M-Salzsäure zur Marke auffüllen. Mischen. „D" bedeutet den Verdünnungsfaktor.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Beginnend beim Extraktionsverfahren eine Meßlösung herstellen, wobei lediglich die Düngemittelprobe weggelassen wird.

7.2. Herstellung der Meßlösungen zur Ermittlung der Eichkurve

Ausgehend von einer Arbeitslösung, die nach der für jeden Spurennährstoff beschriebenen Methode hergestellt wird, in 100-ml-Meßkolben eine Reihe von mindestens 5 Eichlösungen mit steigender Konzentration herstellen, die dem optimalen Meßbereich des Spektrometers entsprechen. Gegebenenfalls die Salzsäurekonzentration soweit wie möglich derjenigen der verdünnten Probelösung (6.2) angleichen. 10 ml der Lanthansalzlösung (4.3) zufügen, die unter Nummer 6.2 verwendet wird. Mit der 0,5-M-Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen. Mischen.

7.3. Messungen

Das Spektrometer (5) auf die Wellenlänge einstellen, die in der für den entsprechenden Spurennährstoff beschriebenen Methode angegeben ist.

Nacheinander in dreifacher Wiederholung die atomare Absorption der Eichlösungen (7.2), der Probelösung (6.2) und der Blindprobelösung (7.1) messen und die jeweiligen Ergebnisse notieren. Zwischen jedem Meßvorgang ist das Meßgerät mit destilliertem Wasser gründlich durchzuspülen.

Zur Erstellung der Eichkurve auf der Ordinate den Mittelwert der Ergebnisse für die Eichlösungen (7.2) und auf der Abszisse die entsprechende Konzentration des betreffenden Spurennährstoffs in µg/ml auftragen.

Aus der Eichkurve die Konzentration in µg/ml des jeweiligen Spurennährstoffs X_s in der Probelösung (6.2) sowie X_b in der Blindprobelösung (7.1) entnehmen.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Der prozentuale Gehalt des Spurennährstoffs im Düngemittel E ergibt sich aus:

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

Bei der Anwendung der Methode 10.3 gilt:

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

Dabei bedeuten:

E (%) = Menge des Spurennährstoffs im Düngemittel in %,

X_s = Konzentration des Spurennährstoffs in der Probelösung (6.2) in µg/ml,

X_b = Konzentration des Spurennährstoffs in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml,

V = Volumen des nach der Methode 10.1 bzw. 10.2 hergestellten Düngemittelextrakts in ml,

D = Verdünnungsfaktor entsprechend der (nach 6.2) vorgenommenen Verdünnungsschritte,

M = Probemenge für die Extraktion nach 10.1 oder 10.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind a_1, a_2, a_3 ... a_i und a die aliquoten Teile und v_1, v_2, v_3 ... v_i und 100 die korrespondierenden Volumina der entsprechenden Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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

Methode 10.5

BESTIMMUNG VON BOR IN DÜNGEMITTELEXTRAKTEN DURCH ACIDIMETRISCHE TITRATION

1. ZWECK

Dieses Dokument legt eine Methode zur Bestimmung von Bor in Düngemittelextrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode gilt für Extrakte von Düngemittelproben, die nach der Methode 10.1 oder 10.2 hergestellt worden sind und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtborgehalts und/oder des wasserlöslichen Borgehalts vorgeschrieben ist.

3. PRINZIP

Das Borat-Ion bildet zusammen mit Mannit einen Mannit-Bor-Komplex nach der folgenden Reaktion :

$$C_6H_8(OH)_6 + H_3BO_3 \rightarrow C_6H_{15}O_8B + H_2O$$

Dieser Komplex wird mit einer Natriumhydroxidlösung auf den pH-Wert 6,3 titriert.

4. REAGENZIEN

4.1. Indikatorlösung mit Methylrot

In einem 100-ml-Meßkolben 0,1 g Methylrot ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) in 50 ml Ethanol (95 %) lösen und mit Wasser auf 100 ml auffüllen. Mischen.

4.2. Salzsäure (HCl), ungefähr 0,5 M

1 Volumenteil Salzsäure (ρ = 1,18 g/ml) und 20 Volumenteile Wasser mischen.

4.3. Natriumhydroxidlösung, ungefähr 0,5 M

Die Lösung muß frei von Kohlendioxid sein. In einem 1-l-Meßkolben 20 g Natriumhydroxid (NaOH) in Pastillenform in etwa 800 ml abgekochten Wassers lösen. Nach Abkühlen der Lösung mit abgekochtem Wasser auf 1 000 ml auffüllen und mischen.

4.4. Standard-Natriumhydroxidlösung, ungefähr 0,025 M

Die Lösung muß frei von Kohlendioxid sein. Die 0,5-M-Natriumhydroxidlösung (4.3) 20fach mit abgekochtem Wasser verdünnen und mischen. Der Bor-Äquivalenzwert dieser Lösung wird später ermittelt (siehe 9).

4.5. Bor-Eichlösung (100 µg B/ml)

In einem 1 000-ml-Meßkolben 0,5719 g Borsäure (H_3BO_3), auf 0,1 mg genau abgewogen, in Wasser lösen. Bis zur Marke auffüllen und mischen. In einen Kunststoffkolben umgießen und im Kühlschrank aufbewahren.

4.6. D-Mannit ($C_6H_{14}O_6$) in Pulverform

4.7. Natriumchlorid (NaCl)

5. GERÄTE

5.1. pH-Meter mit Glaselektrode

5.2. Magnetrührer

5.3. 400-ml-Becherglas mit Teflon-Rührstäbchen

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Extraktion des Bors

Siehe die Methoden 10.1 oder 10.2 und gegebenenfalls 10.3.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Titration der Probe

In ein 400-ml-Becherglas (5.3) einen aliquoten Teil (a) der Extraktionslösung (6.1) mit einem Borgehalt von 2 bis 4 mg geben. 150 ml Wasser zugeben.

Einige Tropfen Indikatorlösung (4.1) zugeben.

Bei der Extraktion nach Methode 10.2 die Lösung in einen sauren Zustand überführen, zuerst einige Tropfen und danach 0,5 ml der 0,5-M-Salzsäure (4.2) zugeben, bis sich ein Farbumschlag einstellt. Danach weitere 0,5 ml der 0,5-M-Salzsäure (4.2) zugeben.

Nach Zugabe von 3 g Natriumchlorid (4.7) zum Kochen bringen, um das Kohlendioxid auszutreiben. Abkühlen lassen. Becherglas auf den Magnetrührer (5.2) stellen und die vorher geeichte Elektrode des pH-Meters (5.1) darin eintauchen. Lösung durch Zugabe der 0,5-M-Natriumhydroxidlösung (4.3) und abschließend der 0,025-M-Lösung (4.4) genau auf den pH-Wert 6,3 einstellen.

20 g D-Mannit (4.6) zugeben, dessen vollständige Auflösung abwarten und mit der 0,025-M-Natriumhydroxidlösung (4.4) auf den pH-Wert 6,3 titrieren (mindestens 1 Minute stabil). Dies entspricht dem Volumen X_1.

8. BLINDPROBE

Unter den gleichen Bedingungen eine Blindprobelösung herstellen und lösen, wobei lediglich die Düngemittelprobe weggelassen wird. Dies entspricht dem Volumen X_0.

9. BOR(B)-ÄQUIVALENZWERT DER STANDARD-NATRIUMHYDROXIDLÖSUNG (4.4)

Mit einer Pipette 20 ml (dies entspricht 2,0 mg B) Eichlösung (4.5) entnehmen und in ein 400-ml-Becherglas geben. Einige Tropfen Methylrot (4.1) zugeben. 3 g Natriumchlorid (4.7) und Salzsäure (4.2) zugeben, bis die Indikatorlösung (4.1) umschlägt.

Volumen mit Wasser auf etwa 150 ml auffüllen und vorsichtig zum Kochen bringen, um das Kohlendioxid auszutreiben. Abkühlen lassen. Becherglas auf den Magnetrührer (5.2) stellen und die vorher geeichte Elektrode des pH-Meters (5.1) darin eintauchen. Lösung durch Zugabe der 0,5-M-Natriumhydroxidlösung (4.3) und abschließend der 0,025-M-Lösung (4.4) genau auf den pH-Wert 6,3 einstellen.

20 g D-Mannit (4.6) zugeben, dessen vollständige Auflösung abwarten und mit der 0,025-M-Natriumhydroxidlösung (4.4) auf den pH-Wert 6,3 titrieren (mindestens 1 Minute stabil). Dies entspricht dem Volumen V_1.

Auf die gleiche Weise eine Blindprobe herstellen, dabei die Eichlösung durch 20 ml Wasser ersetzen. Dies entspricht dem Volumen V_0.

Der Bor-Äquivalenzwert (F) der Standard-NaOH-Lösung (4.4) in mg/ml ergibt sich wie folgt:

$$F\ (mg/ml) = 2/(V_1 - V_0)$$

1 ml der Natriumhydroxidlösung mit genau 0,025 M entspricht somit 0,27025 mg Bor.

10. ANGABE DER ERGEBNISSE

Der prozentuale Anteil von Bor im Düngemittel ergibt sich wie folgt:

$$B\,(\%) = \frac{(X_1 - X_0) \times F \times V}{10 \times a \times M}$$

Dabei bedeuten:

$B\,(\%)$ = Bor(B)-Gehalt des Düngemittels in Prozent,

X_1 = der Probe hinzugefügtes Volumen der Standard-Natriumhydroxidlösung (7.1) in ml,

X_0 = der Blindprobe hinzugefügtes Volumen der Standard-Natriumhydroxidlösung (8) in ml,

F = Bor(B)-Äquivalenzwert der 0,025-M-Natriumhydroxidlösung (4.4) in mg/ml,

V = Volumen des nach der Methode 10.1 bzw. 10.2 hergestellten Extrakts in ml,

a = Volumen der Aliquote aus dem Extrakt (6.1) in ml,

M = Probemenge in g gemäß der Methode 10.1 oder 10.2.

Mehode 10.6

BESTIMMUNG VON KOBALT IN DÜNGEMITTELEXTRAKTEN DURCH GEWICHTSANALYSE MIT 1-NITROSO-2-NAPHTHOL

1. ZWECK

Dieses Dokument legt eine Methode zur Bestimmung von Kobalt in Düngemittelextrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Diese Methode gilt für Extrakte von Düngemittelproben, die nach der Methode 10.1 oder 10.2 hergestellt worden sind und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtkobaltgehalts und/oder des wasserlöslichen Kobaltgehalts vorgeschrieben ist.

3. PRINZIP

Kobalt III bildet zusammen mit 1-Nitroso-2-naphthol einen roten Niederschlag: $Co(C_{10}H_6ONO)_3 \cdot 2H_2O$. Nachdem das im Extrakt vorliegende Kobalt in Kobalt III überführt worden ist, fällt es in einer sauren Umgebung in einer 1-Nitroso-2-naphthol-Lösung aus. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als $Co(C_{10}H_6ONO)_3 \cdot 2H_2O$ gewogen.

4. REAGENZIEN

4.1. 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2, ρ = 1,11g/ml)

4.2. Natriumhydroxidlösung, ungefähr 2 M

8 g Natriumhydroxid in Pastillenform in 100 ml Wasser lösen.

4.3. Salzsäure (HCl), ungefähr 6 M

1 Volumenteil Salzsäure (ρ = 1,18 g/ml) und 1 Volumenteil Wasser mischen.

4.4. Essigsäure (99,7 % CH_3CO_2H, ρ = 1,05 g/ml)

4.5. Essigsäure, 1 : 2 verdünnt (ungefähr 6 M)

1 Volumenteil Essigsäure (4.4) und 2 Volumenteile Wasser mischen.

4.6. In Essigsäure gelöstes 1-Nitroso-2-naphthol

4 g 1-Nitroso-2-naphthol in 100 ml wasserfreier Essigsäure (4.4) lösen.

100 ml lauwarmes Wasser zugeben. Mischen. Sofort filtrieren. Die so erhaltene Lösung ist umgehend zu benutzen.

5. GERÄTE

5.1. Filtertiegel P16/ISO 4793, Porosität 4, Fassungsvermögen 30 oder 50 ml

5.2. Trockenschrank, 130 ± 2 °C

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Extraktion des Kobalts

Siehe die Methoden 10.1 oder 10.2 und gegebenenfalls 10.3.

6.2. Zubereitung der Probelösung

Einen aliquoten Teil des Extrakts mit einem Kobaltgehalt von höchstens 20 mg in ein 400-ml-Becherglas füllen. Wenn der Extrakt gemäß Methode 10.2 hergestellt wurde, mit 5 Tropfen Salzsäure (4.3) ansäuern. Etwa 10 ml Wasserstoffperoxid (4.1) hinzufügen. Das Oxidationsmittel ohne Erwärmung 15 Minuten wirken lassen, mit Wasser auf etwa 100 ml auffüllen und mit einem Uhrglas abdecken.

Danach bis zum Kochen erhitzen und etwa 10 Minuten kochen lassen. Abkühlen lassen. Durch tropfenweises Zufügen der Natriumhydroxidlösung (4.2) wieder alkalisieren, bis die Ausfällung des schwarzen Kobalthydroxids beginnt.

7. DURCHFÜHRUNG

10 ml wasserfreie Essigsäure (4.4) zugeben und mit Wasser bis zu einem Volumen von etwa 200 ml auffüllen. Bis zum Kochen erwärmen und unter ständigem Rühren mit einer Bürette tropfenweise 20 ml der 1-Nitroso-2-naphthol-Lösung (4.6) zugeben. Anschließend stark schütteln, um die Koagulation des Niederschlags zu erreichen.

Über einem vorher tarierten Filtertiegel (5.1) filtrieren, wobei ein Zusetzen des Tiegels zu vermeiden ist. Dazu ist darauf zu achten, daß sich während der gesamten Filtration Flüssigkeit über dem Niederschlag befindet.

Mit der verdünnten Essigsäure (4.5) den Niederschlag aus dem Becherglas auswaschen, anschließend den Niederschlag auf dem Filter mit der verdünnten Essigsäure (4.5) und danach dreimal mit warmem Wasser waschen.

In einem Trockenschrank (5.2) bei 130 ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz trocknen. In einem Exikator abkühlen lassen und dann wiegen.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

1 mg des Niederschlags $Co(C_{10}H_6ONO)_3 \cdot 2H_2O$ entspricht 0,096381 mg Co.

Der prozentuale Anteil von Kobalt ergibt sich wie folgt:

$$Co\ (\%) = X \times 0{,}0096381 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

Dabei bedeuten:

Co (%) = Kobalt (Co)-Gehalt des Düngemittels in %,

X = Masse des Niederschlags in mg,

V = Volumen der Extraktionslösung in ml gemäß der Methode 10.1 bzw. 10.2,

a = Volumen der Aliquoten aus der letzten Verdünnung in ml,

D = Verdünnungsfaktor dieser Aliquoten,

M = Masse der Probemenge in g, gemäß der Methode 10.1 oder 10.2.

Methode 10.7

BESTIMMUNG VON KUPFER IN DÜNGEMITTELEXTRAKTEN DURCH TITRIMETRISCHE ANALYSE

1. ZWECK

Dieses Dokument legt eine Methode zur Bestimmung von Kupfer in Düngemittelextrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Diese Methode gilt für Extrakte von Düngemittelproben, die nach der Methode 10.1 oder 10.2 hergestellt worden sind und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Kupfergehalts vorgeschrieben ist.

3. PRINZIP

Die Kupferionen werden in einer sauren Umgebung mit Kaliumjodid reduziert:

$$2\ Cu^{++} + 4\ J \rightarrow 2\ CuJ + J_2$$

Das so freigesetzte Jod wird mit einer Standard-Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Stärke als Indikator wie folgt titriert:

$$J_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\ NaJ + Na_2S_4O_6$$

4. REAGENZIEN

4.1. Salpetersäure (HNO_3, ρ = 1,40 g/ml)

4.2. Harnstoff [$(NH_2)_2CO$]

4.3. Ammoniumhydrogenfluoridlösung (Na_4HF_2), 10%ige wäßrige Lösung in einem Kunststoffgefäß aufbewahren

4.4. Ammoniumhydroxidlösung, 1 : 1

1 Volumenteil Ammoniumhydroxid (NH_4OH, ρ = 0,91 g/ml) und 1 Volumenteil Wasser mischen.

4.5. Standard-Natriumthiosulfatlösung:

In einem 1-l-Meßkolben 7,812 Natriumthiosulfat-Pentahydrat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) in Wasser lösen. 1 ml Lösung entspricht 2 mg Kupfer (Cu). Zur Stabilisierung einige Tropfen Chloroform hinzufügen. Lösung in einem Glasbehälter im Dunkeln aufbewahren.

4.6. Kaliumjodid (KJ)

4.7. Kaliumthiocyanat-Lösung (KSCN) (25 % m/v)

Diese Lösung in einem Kunststoffkolben aufbewahren.

4.8. Ungefähr 0,5%ige wäßrige Stärkelösung

In ein 600-ml-Becherglas 2,5 g Stärke [$(C_6H_{10}O_5)_n$] geben.

Etwa 500 ml Wasser hinzufügen. Unter Rühren kochen lassen. Auf Umgebungstemperatur abkühlen lassen. Die Lösung bleibt nicht lange Zeit haltbar.

5. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

5.1. Extraktion des Kupfers

Siehe die Methoden 10.1 oder 10.2 und gegebenenfalls 10.3.

6. DURCHFÜHRUNG

6.1. Zubereitung der Titrierlösung

Ein Aliquot der Extraktionslösung mit einem Kupfergehalt von nicht weniger als 20 bis 40 mg in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben geben. Eventuell vorhandenen Sauerstoffüberschuß durch kurzes Aufkochen eliminieren. Mit Wasser bis auf 100 ml auffüllen. 5 ml Salpetersäure (4.1) zugeben, zum Kochen bringen und eine halbe Minute lang kochen lassen.

Erlenmeyerkolben vom Heizgerät entfernen und etwa 3 g Harnstoff (4.2) zugeben, wieder zum Kochen bringen und erneut eine halbe Minute lang kochen lassen.

Vom Heizgerät entfernen und 200 ml kaltes Wasser zugeben. Gegebenenfalls den Inhalt des Erlenmeyerkolbens auf Umgebungstemperatur abkühlen lassen.

Langsam Ammoniumhydroxidlösung (4.4) zugeben, bis eine dauerhafte Trübung auftritt.

50 ml der Ammoniumhydrogenfluoridlösung (4.3) zugeben und mischen.

10 g Kaliumjodid (4.6) zugeben und auflösen lassen.

6.2. Titration der Lösung

Erlenmeyerkolben auf einen Magnetrührer stellen. Rührstäbchen in den Erlenmeyerkolben geben und den Rührer auf die gewünschte Geschwindigkeit einstellen.

Mit Hilfe einer Bürette die Standard-Natriumthiosulfatlösung (4.5) zugeben, bis die Intensität der Braunfärbung der Lösung durch das freigesetzte Jod abnimmt.

10 ml der Stärkelösung (4.8) zugeben.

Weiter mit der Natriumthiosulfatlösung (4.5) titrieren, bis die purpurne Färbung fast verschwunden ist.

20 ml der Kaliumthiocyanat-Lösung (4.7) zugeben und die Titration fortsetzen, bis die blauviolette Färbung vollständig verschwunden ist.

Volumen der verwendeten Thiosulfatlösung notieren.

7. ANGABE DER ERGEBNISSE

1 ml der Natriumthiosulfatlösung mit einem Natriumthiosulfatgehalt von 7,812 g/l entspricht 2 mg Cu.

Der prozentuale Anteil von Kupfer ergibt sich wie folgt:

$$\text{Cu (\%)} = X \quad \frac{V}{a \times M \times 5}$$

Dabei bedeuten:

Cu (%) = Kupfer (Cu)-Gehalt des Düngemittels in %,

X = Volumen der zugegebenen Natriumthiosulfatlösung in ml,

V = Volumen der Extraktionslösung in ml gemäß der Methode 10.1 oder 10.2,

a = Volumen des aliquoten Teils in ml,

M = Masse der nach der Methode 10.1 oder 10.2 behandelten Probemenge in g.

Methode 10.8

BESTIMMUNG VON EISEN IN DÜNGEMITTELEXTRAKTEN DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

1. ZWECK

Dieses Dokument legt eine Methode zur Bestimmung von Eisen in Düngemittelextrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Diese Methode gilt für Extrakte von Düngemittelproben, die nach der Methode 10.1 oder 10.2 hergestellt worden sind und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamteisengehalts und/oder des wasserlöslichen Eisengehalts vorgeschrieben ist.

3. PRINZIP

Eisen wird nach geeigneter Verdünnung und Behandlung des Düngemittelextrakts atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

Siehe Methode 10.4, Nummer 4.1.

4.2. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M

Siehe Methode 10.4, Nummer 4.2.

4.3. Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2,30 %, ρ = 1,11 g/ml), frei von Spurennährstoffen

4.4. Lanthansalzlösungen mit 10 g La pro Liter

Siehe Methode 10.4, Nummer 4.3.

4.5. Eisen-Eichlösungen

4.5.1. Eisen-Stammlösung (1 000 µg/ml)

1 g reinen Eisendraht auf ± 0,1 mg genau in ein 500-ml-Becherglas einwiegen, 200 ml der 6-M-Salzsäure (4.1) und 1,5 ml der Wasserstoffperoxidlösung (4.3) zufügen. Auf einer Heizplatte erwärmen, bis das Eisen vollständig gelöst ist. Abkühlen lassen. Die Lösung quantitativ in einen 1 000 ml-Meßkolben überführen. Mit Wasser zur Marke auffüllen und mischen.

4.5.2 Eisen-Arbeitslösung (100 µg/ml)

20 ml der Stammlösung (4.5.1) in einen 200-ml-Meßkolben geben. Mit der 0,5-M-Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen und mischen.

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrometer

Siehe Methode 10.4, Nummer 5. Das Gerät muß eine für Eisen charakteristische Strahlungsquelle (248,3 nm) haben.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Extraktion des Eisens

Siehe die Methoden 10.1 und/oder 10.2 und gegebenenfalls 10.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Siehe Methode 10.4, Nummer 6.2. Die Meßlösung muß 10 % (v/v) einer Lanthansalzlösung (4.4) enthalten.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Siehe Methode 10.4, Nummer 7.1. Die Blindprobelösung muß 10 % (v/v) einer Lanthansalzlösung (wie in 6.2) enthalten.

7.2. Herstellung der Eichlösungen

Siehe Methode 10.4, Nummer 7.2.

Für den optimalen Bestimmungsbereich von 0 bis 10 µg/ml Eisen in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben 0, 2, 4, 6, 8 und 10 ml der Arbeitslösung (4.5.2) geben. Falls erforderlich die Salzsäurekonzentration soweit wie möglich derjenigen der zu messenden Probelösung (6.2) angleichen.

In jeden Meßkolben 10 ml der für 6.2 verwendeten Lanthansalzlösung zugeben. Mit der 0,5-M-Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen und mischen.

Diese Lösungen enthalten 0, 2, 4, 6, 8 bzw. 10 µg/ml Eisen.

7.3. Messungen

Siehe Methode 10.4, Nummer 7.3. Das Atomabsorptionsspektrometer (5) auf die Wellenlänge von 248,3 nm einstellen.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Siehe Methode 10.4, Nummer 8.

Der prozentuale Eisengehalt des Düngemittels ergibt sich aus:

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

Bei Anwendung der Methode 10.3 gilt:

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

Dabei bedeuten:

Fe (%) = Eisen (Fe)-Gehalt des Düngemittels in %,

X_s = Eisenkonzentration in der Probelösung (6.2) in µg/ml,

X_b = Eisenkonzentration in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml,

V = Volumen des nach der Methode 10.1 bzw. 10.2 hergestellten Düngemittelextrakts in ml,

D = Verdünnungsfaktor entsprechend der nach 6.2 vorgenommenen Verdünnungsschritte,

M = Probemenge in g gemäß der Methode 10.1 bzw. 10.2.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D: Sind a_1, a_2, a_3 ... a_i und a die aliquoten Teile und v_1, v_2, v_3 ... v_i und 100 die entsprechenden Volumina der jeweiligen Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

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

Methode 10.9

BESTIMMUNG VON MANGAN IN DÜNGEMITTELEXTRAKTEN DURCH TITRATION ALS PERMANGANAT

1. ZWECK

Dieses Dokument legt eine Methode zur Bestimmung von Mangan in Düngemittelextrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Diese Methode gilt für Extrakte von Düngemittelproben, die nach der Methode 10.1 oder 10.2 hergestellt worden sind und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtmangangehalts und/oder des wasserlöslichen Mangangehalts vorgeschrieben ist.

3. PRINZIP

Wenn Chloridionen im Extrakt vorliegen, werden sie durch Kochen des mit Schwefelsäure versetzten Extrakts beseitigt. Das Mangan wird in einer Salpetersäure-Umgebung durch Natriumsbismutat oxidiert. Das gebildete Permanganat wird durch einen Eisen(II)sulfat-Überschuß reduziert. Dieser Überschuß wird mit einer Kaliumpermanganatlösung titriert.

4. REAGENZIEN

4.1. Konzentrierte Schwefelsäure (H_4SO_4, ρ = 1,84 g/ml)

4.2. Schwefelsäure, ungefähr 9 M

Vorsichtig 1 Volumenteil konzentrierte Schwefelsäure (4.1) und 1 Volumenteil Wasser mischen.

4.3. Salpetersäure, 6 M

3 Volumenteile Salpetersäure (HNO_3, ρ = 1,40 g/ml) und 4 Volumenteile Wasser mischen.

4.4. Salpetersäure, 0,3 M

1 Volumenteil Salpetersäure (4.3) und 19 Volumenteile Wasser mischen.

4.5. 85 %iges Natriumbismutat ($NaBiO_3$)

4.6. Kieselgur

4.7. Orthophosphorsäure, 15 M (H_3PO_4, ρ = 1,71 g/ml)

4.8. Eisen(II)sulfatlösung, 0,15 M

In einem 1-l-Meßkolben 41,6 g Eisen(II)sulfat-Heptahydrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) lösen. 25 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.1) und 25 ml Phosphorsäure (4.7) zugeben. Auf 1 000 ml auffüllen. Homogenisieren.

4.9. Kaliumpermanganatlösung, 0,02 M

3,160 g Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) auf 0,1 mg genau abwiegen und in 1 000 ml Wasser auflösen.

4.10. Silbernitratlösung, 0,1 M

1,7 g Silbernitrat ($AgNO_3$) in 100 ml Wasser lösen.

5. GERÄTE

5.1. Auf einem 500-ml-Filterkolben angebrachter Filtertiegel P16/ISO 4793, Porosität 4, Fassungsvermögen 50 ml

5.2. Magnetrührer

6. ZUBEREITUNG DER PROBELÖSUNG

6.1. Extraktion des Mangans

Siehe die Methoden 10.1 und 10.2 und gegebenenfalls 10.3.

Wenn nicht bekannt ist, ob Chloridionen vorliegen, Lösung durch Zugabe von 1 Tropfen der Silbernitratlösung (4.10) entsprechend prüfen.

6.2. Bei Nichtvorhandensein von Chloridionen einen aliquoten Teil der Extraktionslösung mit einem Mangangehalt von 10 bis 20 mg in ein 400-ml-Becherglas (hohe Form) füllen. Durch Verdampfen oder durch Zugabe von Wasser auf ein Volumen von etwa 25 ml bringen. 2 ml konzentrierte Schwefelsäure (4.1) zugeben.

6.3. Bei Vorhandensein von Chloridionen ist es erforderlich, sie wie folgt zu beseitigen:

Einen aliquoten Teil der Extraktionslösung mit einem Mangangehalt von 10 bis 20 mg in ein 400-ml-Becherglas (hohe Form) füllen. 5 ml der 9-M-Schwefelsäure (4.2) zugeben. Auf einer Heizplatte unter einem Abzug zum Kochen bringen und solange kochen, bis eine starke Entwicklung von weißem Rauch auftritt. Fortfahren, bis sich das Volumen auf etwa 2 ml reduziert hat (dünne Schicht sirupartiger Flüssigkeit auf dem Boden des Becherglases). Becherglas auf Umgebungstemperatur bringen. Vorsichtig 25 ml Wasser zugeben und erneut mit einem Tropfen der Silbernitratlösung (4.10) das Vorhandensein von Chlorid prüfen. Wenn immer noch Chloridreste vorhanden sind, den beschriebenen Vorgang nach Zugabe von 5 ml der 9-M-Schwefelsäure (4.2) wiederholen.

7. DURCHFÜHRUNG

Die Probelösung in ein 400-ml-Becherglas geben, 25 ml der 6-M-Salpetersäure (4.3) und 2,5 g Natriumbismutat (4.5) zugeben. 3 Minuten lang kräftig auf dem Magnetrührer (5.2) rühren. 50 ml der 0,3-M-Salpetersäure (4.4) zugeben.

Im Vakuum über einem Tiegel (5.1) filtrieren, dessen Boden mit Kieselgur (4.6) bedeckt wurde. Den Tiegel mehrere Male mit der 0,3-M-Salpetersäure (4.4) waschen, bis das Filtrat farblos ist.

Das Filtrat und die Waschlösung in ein 500-ml-Becherglas füllen. Mischen und 25 ml der 0,15-M-Eisen(II)sulfatlösung (4.6) zugeben. Färbt sich das Filtrat nach Zugabe des Eisen(II)sulfats gelb, 3 ml der 15-M-Orthophosphorsäure (4.7) zugeben.

Mit Hilfe einer Bürette den Eisen(II)sulfatüberschuß mit der 0,02-M-Kaliumpermanganatlösung (4.9) titrieren, bis eine Rosafärbung auftritt, die über einen Zeitraum von 1 Minute stabil ist.

Unter denselben Bedingungen eine Blindbestimmung durchführen, wobei lediglich die Düngemittelprobe weggelassen wird.

Anmerkung: Die oxidierte Lösung darf nicht mit Gummi in Berührung kommen.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

1 ml der 0,02-M-Kaliumpermanganatlösung entspricht 1,099 mg Mangan (Mn). Der prozentuale Mangangehalt des Düngemittels ergibt sich wie folgt:

$$Mn\ (\%) = (X_b - X_s) \times 0{,}1099 \times \frac{V}{a \times M}$$

Dabei bedeuten:

Mn (%) = Mangan (Mn)-Gehalt des Düngemittels in %,

X_b = Volumen des für die Blindprobe verwendeten Kaliumpermanganats in ml,

X_s = Volumen des für die Prüfung verwendeten Kaliumpermanganats in ml,

V = Volumen der Extraktionslösung in ml gemäß der Methode 10.1 bzw. 10.2,

a = Volumen der Aliquote aus dem Extrakt in ml,

M = Probemenge in g gemäß der Methode 10.1 bzw. 10.2.

Methode 10.10

BESTIMMUNG VON MOLYBDÄN IN DÜNGEMITTELEXTRAKTEN DURCH GRAVIMETRISCHE ANALYSE UNTER VERWENDUNG VON 8-HYDROXYCHINOLIN

1. ZWECK

Dieses Dokument legt eine Methode zur Bestimmung von Molybdän in Düngemittelextrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Diese Methode gilt für Extrakte von Düngemittelproben, die nach den Methoden 10.1 und 10.2 hergestellt worden sind und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtmolybdängehalts und/oder des wasserlöslichen Molybdängehalts vorgeschrieben ist.

3. PRINZIP

Molybdän wird mit 8-Hydroxychinolin als Molybdänoxid gefällt. Nach Filtration wird der Niederschlag gewaschen, getrocknet und gewogen.

4. REAGENZIEN

4.1. Schwefelsäure, etwa 1 M

In einen mit 800 ml wassergefüllten 1-l-Meßkolben vorsichtig 55 ml Schwefelsäure (H_2SO_4, ρ = 1,84 g/ml) geben. Mischen. Nach dem Abkühlen auf 1 l auffüllen. Mischen.

4.2. Ammoniumhydroxidlösung, 1 : 3 verdünnt

1 Volumenteil konzentrierte Ammoniumhydroxidlösung (NH_4OH, ρ = 0,9 g/ml) und 3 Volumenteile Wasser mischen.

4.3. Essigsäure, 1 : 3 verdünnt

1 Volumenteil konzentrierte Essigsäure (99,7 % CH_3COOH, ρ = 1,049 g/ml) und 3 Volumenteile Wasser mischen.

4.4. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)-Dinatriumsalzlösung

In einem 100-ml-Meßkolben 5 g Na_2EDTA in Wasser lösen. Bis zum Eichstrich auffüllen und homogenisieren.

4.5. Pufferlösung

In einem 100-ml-Meßkolben 15 ml konzentrierte Essigsäure und 30 g Ammoniumacetat in Wasser lösen. Mit Wasser auf 100 ml auffüllen.

4.6. 8-Hydroxychinolin(Oxin)-Lösung

In einem 100-ml-Meßkolben 3 g Hydroxychinolin in 5 ml konzentrierter Essigsäure lösen. 80 ml Wasser zugeben. Tropfenweise die Ammoniumhydroxidlösung (4.2) zugeben, bis sich eine Trübung einstellt; dann die Essigsäure (4.3) hinzufügen, bis die Lösung wieder klar wird. Mit Wasser bis zu einem Volumen von 100 ml auffüllen.

5. GERÄTE

5.1. Filtertiegel P16/ISO 4793, Porosität 4, Fassungsvermögen 30 ml

5.2. pH-Meter mit Glaselektrode

5.3. Trockenschrank mit 130-135 °C

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Extraktion des Molybdäns

Siehe die Methoden 10.1 und 10.2, insbesondere die Anmerkungen unter 5.2 und gegebenenfalls 10.3.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Probelösung

Ein Aliquot der Extraktionslösung mit einem Molybdängehalt zwischen 25 und 100 mg in ein 250-ml-Becherglas füllen. Mit Wasser auf ein Volumen von 50 ml auffüllen.

Durch tropfenweises Zugeben der Schwefelsäure (4.1) den pH-Wert dieser Lösung auf 5 bringen.

15 ml der EDTA-Lösung (4.4) und danach 5 ml der Pufferlösung (4.5) zugeben. Mit Wasser auf ein Volumen von ungefähr 80 ml auffüllen.

7.2. Erreichen der Ausfällung und Waschen des Niederschlags

Erreichen der Ausfällung:

Lösung leicht erhitzen. Unter ständigem Rühren die Oxinlösung (4.6) zugeben. Den Niederschlag ausfällen lassen, bis keine Neubildung von Niederschlag mehr beobachtet werden kann. Ein wenig mehr Reagenz zufügen, bis die oben schwimmende Lösung leicht gelb gefärbt ist. Normalerweise ist ein Volumen von 20 ml ausreichend. Den Niederschlag weiter 2 bis 3 Minuten lang leicht erhitzen.

Filtrieren und Waschen:

Mit einem Filtertiegel (5.1) filtrieren. Mehrere Male mit jeweils 20 ml heißem Wasser spülen. Dabei muß das Spülwasser von Mal zu Mal farbloser werden, was zeigt, daß kein Oxin mehr vorliegt.

7.3. Wiegen des Niederschlags

Bei 130-135 °C den Niederschlag bis zur Gewichtskonstanz trocknen (mindestens eine Stunde lang).

In einem Exsikkator abkühlen lassen und dann wiegen.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

1 mg stöchiometrisch zusammengesetztes Molybdänoxinat $MoO_2(C_9H_6ON)_2$ entspricht 0,2305 mg Mo.

Der prozentuale Molybdängehalt des Düngemittels ergibt sich wie folgt:

$$Mo\ (\%) = X \times 0{,}02305 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

Dabei bedeuten:

Mo (%) = Molybdän (Mo)-Gehalt des Düngemittels in %,

X = Masse des Molybdänoxinat-Niederschlags in mg,

V = Volumen der Extraktionslösung in ml gemäß der Methode 10.1 bzw. 10.2,

a = Volumen der Aliquote aus der letzten Verdünnung in ml,

D = Verdünnungsfaktor dieser Aliquote,

M = Probemenge in g gemäß der Methoden 10.1 und 10.2.

Methode 10.11

BESTIMMUNG VON ZINK IN DÜNGEMITTELEXTRAKTEN DURCH ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

1. ZWECK

Dieses Dokument legt eine Methode zur Bestimmung von Zink in Düngemittelextrakten fest.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Diese Methode gilt für Extrakte von Düngemittelproben, die nach der Methode 10.1 oder 10.2 hergestellt worden sind und für die nach der Richtlinie 89/530/EWG die Angabe des Gesamtzinkgehalts und/oder des wasserlöslichen Zinkgehalts vorgeschrieben ist.

3. PRINZIP

Zink wird nach geeigneter Verdünnung und Behandlung des Düngemittelextrakts atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 6 M

Siehe Methode 10.4, Nummer 4.1.

4.2. Verdünnte Salzsäure, ungefähr 0,5 M

Siehe Methode 10.4, Nummer 4.2.

4.3. Lanthansalzlösungen mit 10 g La pro Liter

Siehe Methode 10.4, Nummer 4.3.

4.4. Zink-Eichlösungen

4.4.1. Zink-Stammlösung (1 000 µg/ml)

1 g Zink in Form von Pulver oder Folie auf ± 0,1 mg genau in einen 1 000-ml-Meßkolben einwiegen. Mit 25 ml der 6-M-Salzsäure (4.1) auflösen. Mit Wasser zur Marke auffüllen und mischen.

4.4.2. Zink-Arbeitslösung (100 µg/ml)

20 ml der Stammlösung (4.4.1) in einen 200-ml-Meßkolben geben. Mit der 0,5-M-Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen und mischen.

5. GERÄTE

Atomabsorptionsspektrometer

Siehe Methode 10.4, Nummer 5. Das Gerät muß eine für Zink charakteristische Strahlungsquelle (213,8 nm) haben. Es muß mit einer Einrichtung zur Hintergrundkompensation ausgestattet sein.

6. HERSTELLUNG DER ANALYSELÖSUNG

6.1. Lösen des Zinks

Siehe die Methoden 10.1 und/oder 10.2 und gegebenenfalls 10.3.

6.2. Herstellung der Probelösung

Siehe Methode 10.4, Nummer 6.2. Die Meßlösung muß 10 % (v/v) einer Lanthansalzlösung enthalten.

7. DURCHFÜHRUNG

7.1. Herstellung der Blindprobelösung

Siehe Methode 10.4, Nummer 7.1. Die Blindprobelösung muß 10 % (v/v) einer Lanthansalzlösung (wie in 6.2) enthalten.

7.2. Herstellung der Eichlösungen

Siehe Methode 10.4, Nummer 7.2.

Für den optimalen Bestimmungsbereich von 0 bis 5 µg/ml Zink in eine Reihe von 100-ml-Meßkolben 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 ml der Arbeitslösung (4.4.2) geben. Falls erforderlich, die Salzsäurekonzentration soweit wie möglich derjenigen der zu messenden Probelösung (6.2) angleichen. In jeden Meßkolben 10 ml der für Nummer 6.2 verwendeten Lanthansalzlösung zugeben. Mit der 0,5-M-Salzsäure (4.2) zur Marke auffüllen und sorgfältig mischen.

Diese Lösungen enthalten 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 bzw. 5 µg/ml Zink.

7.3. Messungen

Siehe Methode 10.4, Nummer 7.3. Das Atomabsorptionsspektrometer (5) auf die Wellenlänge von 213,8 nm einstellen.

8. ANGABE DER ERGEBNISSE

Siehe Methode 10.4, Nummer 8.

Der prozentuale Zinkgehalt des Düngemittels ergibt sich aus:

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

Bei Anwendung der Methode 10.3 gilt:

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

Dabei bedeuten:

Zn (%) = Zink(Zn)-Gehalt des Düngemittels in %,

X_s = Zinkkonzentration in der Probelösung (6.2) in µg/ml,

X_b = Zinkkonzentration in der Blindprobelösung (7.1) in µg/ml,

V = Volumen des nach der Methode 10.1 bzw. 10.2 hergestellten Düngemittelextrakts in ml,

D = Verdünnungsfaktor entsprechend der nach 6.2 vorgenommenen Verdünnungsschritte,

M = Masse der Probemenge für die Extraktion nach der Methode 10.1 bzw. 10.2 in g.

Berechnung des Verdünnungsfaktors D:

Sind a_1, a_2, a_3 ... a_i und a die aliquoten Teile und v_1, v_2, v_3 ... v_i und 100 die entsprechenden Volumina der jeweiligen Verdünnungsschritte in ml, dann gilt:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \ldots \times (v_i/a_i) \times (100/a)^{\alpha}$$