

## II

*(Actos cuja publicação não é uma condição da sua aplicabilidade)*

## COMISSÃO

## DIRECTIVA 93/1/CEE DA COMISSÃO

de 21 de Janeiro de 1993

que altera a Directiva 77/535/CEE relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros respeitantes aos métodos de amostragem e análise dos adubos

(Métodos de análise para os oligoelementos)

A COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Económica Europeia,

Tendo em conta a Directiva 76/116/CEE do Conselho, de 18 de Dezembro de 1975, relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros respeitantes aos adubos<sup>(1)</sup>, com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 89/530/CEE<sup>(2)</sup>, e, nomeadamente, o nº 2 do seu artigo 9º,

Considerando que o artigo 8ºA do Tratado estabelece um espaço sem fronteiras internas no qual é assegurada a livre circulação das mercadorias, pessoas, serviços e capitais;

Considerando que a Directiva 89/530/CEE completa e altera a Directiva 76/116/CEE no que respeita aos oligoelementos boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco existentes nos adubos;

Considerando que a Directiva 77/535/CEE da Comissão<sup>(3)</sup>, com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 89/519/CEE<sup>(4)</sup>, prevê controlos oficiais dos adubos comunitários, com vista a verificar se são respeitadas as condições impostas pelas disposições comunitárias relativas à qualidade e composição dos adubos; que é conveniente completar esta directiva, a fim de que os adubos abrangidos pela Directiva 89/530/CEE possam ser igualmente sujeitos aos referidos controlos;

Considerando que, atendendo ao âmbito e aos efeitos da acção proposta, as medidas comunitárias previstas na presente directiva são não só necessárias, mas também

indispensáveis para a prossecução dos objectivos definidos; que estes não poderão ser atingidos por cada um dos Estados-membros individualmente, e que, além disso, a sua realização a nível comunitário está já prevista pela Directiva 76/116/CEE;

Considerando que as medidas previstas na presente directiva estão em conformidade com o parecer do Comité para a adaptação ao progresso técnico das directivas que têm por objectivo a eliminação dos entraves técnicos ao comércio no sector dos adubos,

ADOPTOU A PRESENTE DIRECTIVA:

*Artigo 1º*

Os métodos que figuram no anexo da presente directiva são aditados ao anexo II da Directiva 77/535/CEE.

Os métodos aplicam-se aos adubos CEE na determinação de cada oligoelemento cujo teor declarado é inferior ou igual a 10 %.

*Artigo 2º*

1. Os Estados-membros tomarão as medidas necessárias para darem cumprimento à presente directiva o mais tardar em 31 de Dezembro de 1993. Deste facto informarão imediatamente a Comissão.

As disposições adoptadas por força do primeiro parágrafo farão referência explícita à presente directiva, ou serão acompanhadas da referida referência aquando da publicação oficial. As modalidades da referência são adoptadas pelos Estados-membros.

<sup>(1)</sup> JO nº L 24 de 30. 1. 1976, p. 21.

<sup>(2)</sup> JO nº L 281 de 30. 9. 1989, p. 116.

<sup>(3)</sup> JO nº L 213 de 22. 8. 1977, p. 1.

<sup>(4)</sup> JO nº L 265 de 12. 9. 1989, p. 30.

2. Os Estados-membros comunicarão à Comissão o texto das disposições de direito nacional que adoptarem no domínio regulado pela presente directiva.

Feito em Bruxelas, em 21 de Janeiro de 1993.

*Artigo 3º*

Os Estados-membros são os destinatários da presente directiva.

*Pela Comissão*

Martin BANGEMANN

*Membro da Comissão*

## ANEXO

## « Métodos 9

## OLIGOELEMENTOS

## Método 9.1

## EXTRACÇÃO DOS OLIGOELEMENTOS TOTAIS

## 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método de extracção dos seguintes oligoelementos: boro total, cobalto total, cobre total, ferro total, manganês total, molibdénio total e zinco total. O objectivo é proceder a um mínimo de extracções, por forma a utilizar tanto quanto possível o mesmo extracto na determinação do teor total de cada um dos oligoelementos enumerados.

## 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente método diz respeito aos adubos CEE mencionados na Directiva 89/530/CEE do Conselho<sup>(1)</sup> e declarando um ou mais dos oligoelementos seguintes: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. Ele aplica-se na determinação de cada oligoelemento cujo teor declarado é inferior ou igual a 10 %.

## 3. RESUMO DO PROCESSO

Dissolução em ácido clorídrico diluído em ebulição.

*N.B.:* A extracção é empírica e poderá ser mais ou menos completa, em função do produto ou dos outros constituintes do adubo. No caso de alguns óxidos de manganês, nomeadamente, a quantidade extraída pode ficar sensivelmente aquém do teor total de manganês do produto. Cabe aos fabricantes de adubos providenciar para que o teor declarado corresponda, efectivamente, à quantidade extraída nas condições do método.

## 4. REAGENTES

## 4.1. Solução de ácido clorídrico diluído, aproximadamente 6 M

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (HCl, densidade = 1,18) com 1 volume de água.

4.2. Amónia concentrada (NH<sub>4</sub>OH, densidade = 0,9)

## 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Placa de aquecimento eléctrica de temperatura regulável.

*N.B.:* No caso de estar prevista a determinação do teor de boro no extracto, não utilizar material de vidro borossilicatado. O *teflon* ou a sílica poderão ser utilizados nesta extracção com ebulição. Caso se utilizem detergentes que contenham boratos na lavagem do material do vidro, este deve ser cuidadosamente passado por água.

## 6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

Ver método nº 1 [Directiva 77/535/CEE da Comissão (JO nº L 213 de 22. 8. 1977, p. 1)].

## 7. TÉCNICA

## 7.1. Toma para análise

Pesa-se, com a precisão de 1 mg, uma quantidade de adubo compreendida entre 2 e 10 g, de acordo com o teor declarado do elemento no produto. O quadro seguinte deve ser utilizado para se obter uma solução final que, após diluição conveniente, se situe no intervalo de medida de cada método.

Teor declarado do oligoelemento no adubo (%)	<0,01	0,01 a <5	5 a 10
Toma para análise (g)	10	5	2
Massa do elemento na toma para análise (mg)	1	0,5 a 250	100 a 200
Volume do extracto V (ml)	250	500	500
Concentração do elemento no extracto (mg/l)	4	1 a 500	200 a 400

As tomas para análise são transferidas para copos de 250 ml.

(<sup>1</sup>) JO nº L 281 de 30. 9. 1989, p. 116.

## 7.2. Dissolução

Caso seja necessário, humedece-se a toma para análise com um pouco de água e junta-se, depois, em pequenas quantidades e com precaução, um volume de ácido clorídrico diluído (4.1) determinado com base na proporção de 10 ml por grama de adubo, e, em seguida, acrescentam-se cerca de 50 ml de água. Tapa-se o copo com um vidro de relógio e homogeneiza-se. Coloca-se o copo numa placa de aquecimento e leva-se à ebulição, mantendo-a durante 30 minutos. Deixa-se arrefecer, agitando de vez em quando. Transfere-se quantitativamente para um balão aferido de 250 ml ou 500 ml (ver quadro) e completa-se o volume com água. Homogeneiza-se. Filtra-se por um filtro seco para um recipiente seco. Rejeitam-se as primeiras porções do filtrado. O extracto deve ficar perfeitamente límpido.

É aconselhável proceder às determinações o mais rapidamente possível, utilizando partes alíquotas do filtrado límpido. Caso contrário, tapa-se o recipiente.

*Observação:* Caso dos extractos em que se deve dosear o boro: Os extractos devem ser levados a um pH entre 4 e 6 com amónia concentrada (4.2).

## 8. DETERMINAÇÕES

A determinação dos elementos é feita em partes alíquotas ajustadas ao método específico utilizado para cada um dos elementos.

Se tal for necessário, eliminam-se os agentes quelatantes ou complexantes orgânicos numa parte alíquota, de acordo com o método 9.3. Recorda-se que, nas determinações por espectrometria de absorção atómica, esta eliminação é, geralmente, supérflua.

### Método 9.2

## EXTRACÇÃO DOS OLIGOELEMENTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA

### 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método de extracção das formas solúveis em água dos seguintes oligoelementos: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. O objectivo é proceder a um mínimo de extracções por forma a utilizar, tanto quanto possível, o mesmo extracto na determinação do teor de cada um destes oligoelementos.

### 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente método diz respeito aos adubos CEE mencionados na Directiva 89/530/CEE e declarando um ou mais dos oligoelementos seguintes: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. Ele aplica-se na determinação de cada oligoelemento cujo teor declarado é inferior ou igual a 10 %.

### 3. RESUMO DO PROCESSO

Os elementos são extraídos por agitação do adubo em água à temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

*N.B.:* A extracção é empírica e pode ser mais ou menos completa.

### 4. REAGENTES

#### 4.1. Solução de ácido clorídrico diluído, aproximadamente 6 M

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (HCl, densidade = 1,18) com 1 volume de água.

### 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

#### 5.1. Agitador rotativo regulado para cerca de 35 a 40 rotações por minuto

#### 5.2. Medidor de pH

*N.B.:* No caso de estar prevista a determinação do teor de boro no extracto, não utilizar material de vidro borossilicatado. Nesta extracção, poder-se-á utilizar material de *teflon* ou de sílica. Caso se utilizem detergentes que contenham boratos na lavagem do material de vidro, este deve ser cuidadosamente passado por água.

### 6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

Ver método nº 1 [Directiva 77/535/CEE da Comissão (JO nº L 213 de 22. 8. 1977, p. 1)].

## 7. TÉCNICA

## 7.1. Toma para análise

Pesa-se, com a precisão de 1 mg, uma quantidade de adubo compreendida entre 2 e 10 g, de acordo com o teor previsível do elemento no produto. O quadro seguinte deve ser utilizado para obter uma solução final que, após diluição conveniente, se situe no intervalo de medida de cada método.

Teor declarado do oligoelemento no adubo (%)	<0,01	0,01 a <5	5 a 10
Toma para análise (g)	10	5	2
Massa do elemento na toma para análise (mg)	1	0,5 a 250	100 a 200
Volume do extracto V (ml)	250	500	500
Concentração do elemento no extracto (mg/l)	4	1 a 500	200 a 400

Transfere-se a toma para análise para um balão de 250 ml ou de 500 ml (de acordo com o quadro).

## 7.2. Dissolução

Caso se utilize um balão de 250 ml, adicionam-se cerca de 200 ml de água; caso se utilize um balão de 500 ml, adicionam-se cerca de 400 ml de água.

Rolha-se bem o balão. Agita-se vigorosamente à mão para dispersar bem o produto e coloca-se o balão no agitador (5.1). Deixa-se o aparelho a agitar durante 30 minutos.

Completa-se o volume com água, até ao traço de aferição. Homogeneiza-se.

## 7.3. Preparação da solução para as determinações

Filtra-se imediatamente para um balão limpo e seco. Rolha-se o balão. Procede-se às determinações imediatamente após a filtração.

*N.B.* Se o filtrado turvar progressivamente, procede-se a nova extracção, de acordo com os pontos 7.1 e 7.2 num balão de volume  $V_e$ . Filtra-se uma porção do extracto para um balão aferido de volume  $W$ , seco, no qual se introduzem previamente 5 ml da solução de ácido clorídico (4.1) medidos com rigor. Interrompe-se a filtração no preciso momento em que se atinge o traço de referência do balão. Homogeneiza-se. Nestas condições, o valor de  $V$  que figura na expressão dos resultados é  $V = V_e \times W / (W - 5)$ . É sobre este valor que incidem as diluições que figuram na referida expressão.

## 8. DETERMINAÇÕES

A determinação dos elementos é feita em partes alíquotas ajustadas ao método específico utilizado para cada um dos elementos.

Se tal for necessário, eliminam-se os agentes quelatantes ou complexantes orgânicos numa parte alíquota, de acordo com o método 9.3. Recorda-se que, nas determinações por espectrometria de absorção atómica, esta eliminação é, geralmente, supérflua.

*Método 9.3*

## ELIMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NOS EXTRACTOS DE ADUBOS

## 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método para a eliminação dos compostos orgânicos presentes nos extractos de adubos.

## 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método é aplicável aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração dum elemento total e/ou dum elemento solúvel em água.

*Nota:* Na maior parte dos casos, a presença de uma pequena quantidade de matéria orgânica não influencia as determinações por espectrometria de absorção atómica.

### 3. RESUMO DO PROCESSO

Oxidação dos compostos orgânicos presentes numa alíquota do extracto com peróxido de hidrogénio.

### 4. REAGENTES

#### 4.1. Solução de ácido clorídrico diluído, aproximadamente 0,5 M

Mistura-se um volume de ácido clorídrico (HCl, densidade = 1,18) com vinte volumes de água.

#### 4.2. Solução de peróxido de hidrogénio a 30 % (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, densidade = 1,11), isento de oligoelementos

### 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

#### 5.1. Placa de aquecimento eléctrica com temperatura regulável

### 6. TÉCNICA

Num copo de 100 ml, introduzem-se 25 ml da solução de extracção obtida pelos métodos 9.1 ou 9.2; no caso do método 9.2, adicionam-se 5 ml da solução de ácido clorídrico diluído (4.1). Em seguida, adicionam-se 5 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.2). Tapa-se com um vidro de relógio. Deixa-se oxidar a frio durante cerca de uma hora e, depois, aquece-se progressivamente até à ebulição, mantendo-a durante 30 minutos. Sendo necessário, adicionam-se mais 5 ml de peróxido de hidrogénio à solução morna e prossegue-se a destruição dos compostos orgânicos, eliminando a seguir por ebulição o peróxido de hidrogénio em excesso. Deixa-se arrefecer e transfere-se quantitativamente para um balão aferido de 50 ml. Prefaz-se o volume com água e homogeneiza-se. Se for necessário, filtra-se.

Esta diluição para metade deve ser tida em conta na escolha das alíquotas e no cálculo das percentagens de oligoelementos dos produtos.

#### *Método 9.4*

## DETERMINAÇÃO DE OLIGOELEMENTOS EM EXTRACTOS DE ADUBOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

### (TÉCNICA GERAL)

### 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve uma técnica geral para a determinação de determinados oligoelementos presentes em extractos de adubos por espectrometria de absorção atómica.

### 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

Esta técnica é aplicável aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração dum elemento total e/ou dum elemento solúvel em água.

As adaptações desta técnica aos vários oligoelementos são descritas nos métodos relativos a cada um dos elementos.

*Nota:* Na maior parte dos casos, a presença de uma pequena quantidade de matéria orgânica não influencia as determinações por espectrometria de absorção atómica.

### 3. RESUMO DO PROCESSO

Após um eventual tratamento do extracto para reduzir ou eliminar as espécies químicas indesejáveis, dilui-se o extracto de modo a que a sua concentração se situe na zona de resposta óptima do espectrómetro para um comprimento de onda ajustado ao elemento a dosar.

### 4. REAGENTES

#### 4.1. Solução de ácido clorídrico diluído, aproximadamente 6 M

Mistura-se 1 volume de ácido clorídrico (HCl, densidade = 1,18) com 1 volume de água.

#### 4.2. Solução de ácido clorídrico diluído, aproximadamente 0,5 M

Mistura-se 1 volume de ácido clorídrico (HCl, densidade = 1,18) com 20 volumes de água.

#### 4.3. Solução de um sal de lantânio com 10 g de lantânio (La) por litro

Este reagente é utilizado nas determinações do cobalto, do ferro, do manganês e do zinco. Pode ser preparado quer:

##### a) Dissolvendo óxido de lantânio em ácido clorídrico:

Num balão aferido de 1 litro, prepara-se uma suspensão de 11,73 g de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) em 150 ml de água e adicionam-se depois 120 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1). Deixa-se dissolver e completa-se o volume com água, até ao traço de aferição. Homogeneiza-se. Esta solução tem uma concentração de ácido clorídrico de aproximadamente 0,5 M; quer

##### b) Utilizando cloreto de lantânio, sulfato de lantânio ou nitrato de lantânio:

Num balão aferido de 1 litro, dissolvem-se 26,7 g de cloreto de lantânio hepta-hidratado ( $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ou 31,2 g de nitrato de lantânio hexa-hidratado [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] ou 26,2 g de sulfato de lantânio nona-hidratado ( $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) em 150 ml de água e adicionam-se 85 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1). Completa-se o volume com água, até ao traço de aferição. Homogeneiza-se. Esta solução tem uma concentração de ácido clorídrico de aproximadamente 0,5 M.

#### 4.4. Soluções-padrão

Para a sua preparação, veja-se o método específico de cada oligoelemento.

### 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Espectrómetro de absorção atómica equipado com as fontes emisoras das riscas espectrais características dos elementos a determinar.

Para a sua utilização, o operador deve seguir as instruções do construtor do aparelho e deve estar familiarizado com o seu funcionamento. O aparelho deve permitir efectuar a correcção de fundo da chama, sempre que necessário e, em particular, nas determinações do Co e do Zn. Salvo indicação em contrário num método relativo a um dado elemento, os gases utilizados serão ar e acetileno.

### 6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

#### 6.1. Dissolução dos elementos a determinar

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

#### 6.2. Preparação da solução

Dilui-se uma alíquota do extracto obtido segundo 9.1, 9.2 ou 9.3, com água e/ou ácido clorídrico (4.1) ou (4.2), de modo a que, na solução final sobre a qual se farão as leituras, se obtenha uma concentração do elemento a determinar ajustada à gama de concentrações de calibração escolhida (7.2) e uma concentração de ácido clorídrico de, pelo menos cerca de 0,5 M, não excedendo cerca de 2,5 M. Esta operação pode exigir uma ou mais diluições sucessivas.

Transfere-se uma alíquota da última diluição do extracto para um balão aferido de 100 ml. Seja (a) o seu volume em ml. Para a determinação dos teores de cobalto, ferro, manganês e zinco, adicionam-se 10 ml da solução do sal de lantânio (4.3) escolhido. Perfaz-se o volume com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneiza-se. Será esta a solução final, sobre a qual se farão as leituras. D é o respectivo factor de diluição.

### 7. TÉCNICA

#### 7.1. Preparação do ensaio em branco

Prepara-se uma solução em branco, executando todo o processo a partir da extracção e suprimindo unicamente a toma para análise do adubo.

#### 7.2. Preparação das soluções-padrão

A partir da solução-padrão de trabalho, preparada pelo método descrito para cada oligoelemento, prepara-se, em balões aferidos de 100 ml, uma série de, pelo menos, 5 soluções-padrão de concentração crescente que correspondam à zona de resposta óptima do aparelho. Se for caso disso, ajustam-se as concentrações de ácido clorídrico, aproximando-as tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução diluída para análise (6.2) na qual se farão as leituras. Para a determinação dos teores de cobalto, ferro, manganês e zinco, adicionam-se 10 ml da mesma solução de um sal de lantânio (4.3) utilizada em (6.2). Perfazem-se os volumes com solução de ácido clorídrico 0,5 M (4.2) e homogeneizam-se.

#### 7.3. Leituras

Prepara-se o espectrómetro (5.1) para as leituras e ajusta-se o comprimento de onda ao valor indicado no método relativo ao elemento a determinar.

Atomizam-se sucessivamente as soluções-padrão (7.2), a solução a analisar (6.2) e a solução em branco (7.1), lavando cuidadosamente o instrumento com água destilada entre as atomizações; cada solução será atomizada três vezes, registando-se os resultados respectivos.

Traça-se a curva de calibração, pondo em ordenadas o valor médio das leituras no espectrómetro para cada solução-padrão (7.2) e em abcissas as concentrações correspondentes do elemento a determinar, expressas em  $\mu\text{g/ml}$ .

A partir desta curva, determina-se a concentração do elemento na solução a analisar (6.2),  $X_s$ , e a concentração do elemento no ensaio em branco (7.1),  $X_b$ , expressas em  $\mu\text{g/ml}$ .

## 8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

O teor em percentagem do elemento (E) do adubo é dado por :

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

Se o método 9.3 tiver sido utilizado, será :

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

em que :

- E é o teor do elemento do adubo, em percentagem
- $X_s$  é a concentração da solução para análise (6.2), em  $\mu\text{g/ml}$
- $X_b$  é a concentração do ensaio em branco (7.1), em  $\mu\text{g/ml}$
- V é o volume do extracto, obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml
- D é o factor de diluição correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2
- M é a massa da toma para análise utilizada nos métodos 9.1 ou 9.2, em g.

Cálculo do factor da diluição D

Se (a1), (a2), (a3), ..., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3), ..., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será :

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

### Método 9.5

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BORO EM EXTRACTOS DE ADUBOS

### MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO COM A AZOMETINA-H

#### 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método para a determinação do teor de boro em extractos de adubos.

#### 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do boro total e/ou do boro solúvel em água.

#### 3. RESUMO DO PROCESSO

O ião borato forma um complexo amarelo com uma solução de azometina-H, cuja concentração se determina por espectrometria de absorção molecular, a 410 nm. Os iões eventualmente interferentes são mascarados com EDTA.

#### 4. REAGENTES

##### 4.1. Solução-tampão de EDTA

Introduzem-se num balão aferido de 500 ml, já contendo 300 ml de água :

- 75 g de acetato de amónio ( $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ ),
- 10 g do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ),
- 40 ml de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , densidade = 1,05).

Perfaz-se o volume com água e homogeneiza-se cuidadosamente. O pH da solução, determinado com um eléctrodo de vidro, deve ser  $4,8 \pm 0,1$ .

#### 4.2. Solução de azometina-H

Introduzem-se, num balão aferido de 200 ml :

- 10 ml da solução tampão (4.1),
- 400 mg de azometina-H ( $C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$ ),
- 2 g de ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ).

Perfaz-se o volume e homogeneiza-se. Não se preparam grandes quantidades deste reagente que só se mantém estável apenas durante alguns dias.

#### 4.3. Soluções-padrão de boro

##### 4.3.1. Solução-mãe de boro (B), 100 µg/ml

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolvem-se em água 0,5719 g de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), pesado com a precisão de 0,1 mg. Completa-se o volume com água, até 1 000 ml, e homogeneiza-se. Transfere-se a solução para um frasco de plástico e conserva-se em frigorífico.

##### 4.3.2. Solução de trabalho de boro (B), 10 µg/ml

Transferem-se 50 ml da solução-mãe (4.3.1) para um balão aferido de 500 ml. Perfaz-se o volume com água e homogeneiza-se.

#### 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Espectrómetro de absorção molecular com células de percurso óptico de 10 mm, regulado para um comprimento de onda de 410 nm.

#### 6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

##### 6.1. Dissolução do boro

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

##### 6.2. Preparação da solução

Dilui-se uma alíquota da solução de extração (6.1) com água, de modo a obter uma concentração de boro conveniente para a determinação (ver 7.2). Poderão ser necessárias duas diluições sucessivas. D é o respectivo factor de diluição.

##### 6.3. Preparação da solução correctora

Se a solução a analisar (6.2) for corada, prepara-se a correspondente solução correctora introduzindo, num balão de plástico, 5 ml da solução a analisar (6.2), 5 ml da solução-tampão de EDTA (4.1) e 5 ml de água. Homogeneiza-se.

#### 7. TÉCNICA

##### 7.1. Preparação do ensaio em branco

Prepara-se uma solução em branco, executando todo o processo a partir da extração e suprimindo unicamente a toma do adubo para análise.

##### 7.2. Preparação das soluções-padrão

Numa série de balões aferidos de 100 ml, introduzem-se 0, 5, 10, 15, 20 e 25 ml da solução de trabalho (4.3.2). Completa-se o volume com água, até 100 ml, e homogeneiza-se. Estas soluções contêm boro em concentrações que vão de 0 a 2,5 µg/ml de boro (B).

##### 7.3. Desenvolvimento da cor

Numa série de balões de plástico, introduzem-se 5 ml das soluções-padrão (7.2), da solução a analisar (6.2) e do ensaio em branco (7.1).

Adicionam-se 5 ml da solução-tampão de EDTA (4.1). Adicionam-se 5 ml da solução de azometina-H (4.2).

Homogeneiza-se e aguarda-se o desenvolvimento da coloração na obscuridade, durante duas horas e meia a três horas.

##### 7.4. Leituras

Medem-se as absorvâncias das soluções (7.3) e, se for caso disso, da solução de correcção (6.3) no comprimento de onda de 410 nm, utilizando água como referência. Lavam-se as células com água antes de proceder à leitura da solução seguinte.

## 8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Traça-se a curva de calibração, pondo em abcissas as concentrações das soluções-padrão (7.2) e em ordenadas as leituras espectrofotométricas das absorvâncias (7.4) correspondentes.

A partir da curva de calibração, determina-se a concentração de boro (B) correspondente ao ensaio em branco (7.1), a concentração de boro (B) da solução para análise (6.2) e, se esta for corada, a concentração corrigida da solução para análise. Para calcular esta última concentração, subtrai-se o valor da absorvância da solução correctora (6.3) ao valor da absorvância da solução para análise (6.2), e determinar a concentração corrigida da solução para análise. ( $X_s$ ) é a concentração da solução para análise (6.2) ou a concentração corrigida da solução para análise. ( $X_b$ ) é a concentração correspondente ao ensaio em branco.

O teor em percentagem de boro (B) do adubo é dado por :

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

Se o método (9.3) tiver sido utilizado, será :

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

em que :

B é o teor de boro (B) do adubo, em percentagem

$X_s$  é a concentração da solução para análise (6.2) ou a concentração corrigida da solução para análise, em  $\mu\text{g/ml}$

$X_b$  é a concentração do ensaio em branco (7.1), em  $\mu\text{g/ml}$

V é o volume do extracto, obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml

D é o factor de diluição correspondente à diluição efectuada em 6.2

M é a massa da toma para análise utilizada nos métodos 9.1 ou 9.2, em g

Cálculo do factor de diluição D :

se (a1) e (a2) forem as partes alíquotas sucessivas e (v1) e (v2) forem os volumes das respectivas diluições, o factor de diluição é :

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

### Método 9.6

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COBALTO EM EXTRACTOS DE ADUBOS

### MÉTODO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

#### 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método para a determinação do teor de cobalto em extractos de adubos.

#### 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do cobalto total e/ou do cobalto solúvel em água.

#### 3. RESUMO DO PROCESSO

Após tratamento e diluição adequada dos extractos, determina-se o cobalto por espectrometria de absorção atómica.

#### 4. REAGENTES

##### 4.1. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 M

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

##### 4.2. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 M

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

##### 4.3. Soluções de sais de lantânio com 10 g de lantânio (La) por litro

Ver ponto 4.3 do método 9.4.

##### 4.4. Soluções-padrão de cobalto

##### 4.4.1. Solução-mãe de cobalto (Co), 1 000 $\mu\text{g/ml}$

Num copo de 250 ml, dissolve-se 1 g de cobalto metálico, pesado com a precisão de 0,1 mg, em 25 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1). Aquece-se numa placa de aquecimento até dissolução completa. Deixa-se arrefecer e transfere-se quantitativamente para um balão aferido de 1 000 ml. Perfaz-se o volume com água e homogeneiza-se.

#### 4.4.2. Solução de trabalho de cobalto (Co), 100 µg/ml

Num balão aferido de 100 ml, introduzem-se 10 ml da solução-mãe (4.4.1). Perfaz-se o volume com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneiza-se.

### 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- 5.1. Espectrómetro de absorção atómica : Veja-se o ponto (5.1) do método 9.5. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do cobalto (240,7 nm). O aparelho deverá permitir efectuar a correcção de fundo para a chama.

### 6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO A ANALISAR

#### 6.1. Dissolução do cobalto

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

#### 6.2. Preparação da solução

Ver ponto 6.2 do método 9.4. A solução a analisar deve conter 10 % (v/v) de uma solução de um sal de lantânio.

### 7. TÉCNICA

#### 7.1. Preparação do ensaio em branco

Ver ponto 7.1 do método 9.4. A solução do ensaio em branco deve conter 10 % (v/v) da solução de um sal de lantânio utilizada em 6.2.

#### 7.2. Preparação das soluções-padrão

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter um intervalo óptimo para as determinações, compreendido entre 0 e 5 µg/ml de cobalto (Co), introduzem-se, numa série de balões aferidos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.4.2). Se for caso disso, ajustam-se as concentrações de ácido clorídrico, aproximando-as tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução para análise. Adicionam-se a cada balão 10 ml da solução de um sal de lantânio utilizada em 6.2. Perfazem-se os volumes com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizam-se. Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml de cobalto (Co).

#### 7.3. Leituras

Ver ponto 7.3 do método 9.4. Prepara-se o espectrómetro (5) para as leituras no comprimento de onda de 240,7 nm.

### 8. CÁLCULO DOS RESULTADOS

Ver ponto 8 do método 9.4.

O teor em percentagem de cobalto (Co) do adubo é dado por :

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

Se o método 9.3 tiver sido utilizado, será :

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

em que :

Co é o teor de cobalto (Co) do adubo, em percentagem

X<sub>s</sub> é a concentração da solução para análise (6.2), em µg/ml

X<sub>b</sub> é a concentração da solução do ensaio em branco (7.1) em µg/ml

V é o volume do extracto, obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml

D é o factor de diluição correspondente à diluição efectuada no ponto (6.2)

M é a massa da toma para análise utilizada nos métodos 9.1 ou 9.2, em g

Cálculo do factor de diluição D :

Se (a1), (a2), (a3), ..., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3), ..., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será :

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

*Método 9.7*

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COBRE EM EXTRACTOS DE ADUBOS

## MÉTODO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

## 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método para a determinação do teor de cobre em extractos de adubos.

## 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do cobre total e/ou do cobre solúvel em água.

## 3. RESUMO DO PROCESSO

Após tratamento e diluição adequada dos extractos, determina-se o cobre por espectrometria de absorção atómica.

## 4. REAGENTES

## 4.1. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 M

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

## 4.2. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 M

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

4.3. Solução de peróxido de hidrogénio a 30 % (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, densidade = 1,11), isento de oligoelementos.

## 4.4. Soluções-padrão de cobre

## 4.4.1. Solução-mãe de cobre (Cu), 1 000 µg/ml

Para um copo de 250 ml pesa-se, com a precisão de 0,1 mg, 1 g de cobre em pó. Juntam-se 25 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1) e 5 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.3). Aquece-se em placa eléctrica até dissolução completa. Deixa-se arrefecer e transfere-se quantitativamente para um balão aferido de 1 000 ml. Perfaz-se o volume e homogeneiza-se.

## 4.4.2. Solução de trabalho de cobre (Cu), 100 µg/ml

Num balão aferido de 200 ml, introduzem-se 20 ml da solução-mãe (4.4.1). Perfaz-se o volume com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneiza-se.

## 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Espectrómetro de absorção atómica: ver método 9.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do cobre (324,8 nm).

## 6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

## 6.1. Dissolução do cobre

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

## 6.2. Preparação da solução

Ver ponto 6.2 do método 9.4.

## 7. TÉCNICA

## 7.1. Preparação do ensaio em branco

Ver ponto 7.1 do método 9.4.

## 7.2. Preparação das soluções-padrão

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter um intervalo óptimo para as determinações, compreendido entre 0 e 5µg de cobre (Cu)/ml, introduzem-se, numa série de balões aferidos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.4.2). Se for caso disso, ajustam-se as concentrações de ácido clorídrico, aproximando-as tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução para análise (6.2). Perfazem-se os volumes com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizam-se. Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml de cobre (Cu).

## 7.3. Leituras

Ver ponto 7.3 do método 9.4. Prepara-se o espectrómetro para as leituras no comprimento de onda de 324,8 nm.

## 8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Ver ponto 8 do método 9.4.

O teor em percentagem de cobre (Cu) do adubo é dado por :

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

Se o método 9.3 tiver sido utilizado, será :

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

em que :

Cu é teor de cobre (Cu) no adubo, em percentagem

$X_s$  é a concentração da solução para análise (6.2), em  $\mu\text{g/ml}$

$X_b$  é a concentração da solução do ensaio em branco (7.1), em  $\mu\text{g/ml}$

V é o volume do extracto, obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml

D é o factor de diluição correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2

M é a massa da toma para análise utilizada nos métodos 9.1 ou 9.2, em g

Cálculo do factor de diluição D :

Se (a1), (a2), (a3) , , , (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3), , , , (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será :

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

*Método 9.8*

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO EM EXTRACTOS DE ADUBOS

## MÉTODO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

## 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método para a determinação do teor de ferro em extractos de adubos.

## 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do ferro total e/ou do ferro solúvel em água.

## 3. RESUMO DO PROCESSO

Após tratamento e diluição adequada dos extractos, determina-se o ferro por espectrometria de absorção atómica.

## 4. REAGENTES

## 4.1. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 M

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

## 4.2. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 M

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

4.3. Solução de peróxido de hidrogénio a 30 % ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , densidade = 1,11), isento de oligoelementos.

## 4.4. Soluções de sais de lantânio com 10 g de lantânio (La) por litro

Ver ponto 4.3 do método 9.4.

## 4.5. Soluções-padrão de ferro

## 4.5.1. Solução-mãe de ferro (Fe), 1 000 µg/ml

Para um copo de 500 ml pesa-se, com a precisão de 0,1 mg, 1 g de ferro puro, em fio. Juntam-se cerca de 200 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1) e 15 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.3). Aquece-se em placa eléctrica até dissolução completa. Deixa-se arrefecer e transfere-se quantitativamente para um balão aferido de 1 000 ml. Perfaz-se o volume e homogeneiza-se.

## 4.5.2. Solução de trabalho (Fe), 100 µg/ml

Num balão aferido de 200 ml, introduzem-se 20 ml da solução-mãe (4.5.1). Perfaz-se o volume com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneiza-se.

## 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- 5.1. Espectrómetro de absorção atómica : Ver método 9.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características de cobre (248,3 nm).

## 6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

## 6.1. Dissolução do ferro

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

## 6.2. Preparação da solução

Ver ponto 6.2 do método 9.4. A solução para análise deve conter 10 % (v/v) de uma solução de um sal de lantânio.

## 7. TÉCNICA

## 7.1. Preparação do ensaio em branco

Ver ponto 7.1 do método 9.4. A solução do ensaio em branco deve conter 10 % (v/v) da solução de um sal de lantânio utilizada em 6.2.

## 7.2. Preparação das soluções-padrão

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter um intervalo óptimo para as determinações, compreendido entre 0 e 10 µg de ferro (Fe)/ml, introduzem-se, numa série de balões aferidos de 100 ml, respectivamente, 0, 2, 4, 6, 8 e 10 ml da solução de trabalho (4.5.2). Se for caso disso, ajustam-se as concentrações de ácido clorídrico, aproximando-as tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução para análise (6.2). Adicionam-se 10 ml da solução de um sal de lantânio utilizada em (6.2). Perfazem-se os volumes com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizam-se. Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 2, 4, 6, 8 e 10 µg de ferro (Fe)/ml.

## 7.3. Leituras

Ver ponto 7.3 do método (9.4). Prepara-se o espectrómetro (5) para as leituras no comprimento de onda de 248,3 nm.

## 8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Ver ponto 8 do método 9.4.

O teor em percentagem de ferro (Fe) do adubo é dado por :

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

Se o método 9.3 tiver sido utilizado, será :

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

em que

- $F_e$  é o teor de ferro (Fe) do adubo, em percentagem  
 $X_s$  é a concentração da solução para análise (6.2), em µg/ml  
 $X_b$  é a concentração da solução do ensaio em branco (7.1), em µg/ml  
 $V$  é o volume do extracto, obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml  
 $D$  é o factor de diluição correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2  
 $M$  é a massa da toma para análise utilizada nos métodos 9.1 ou 9.2, em g

Cálculo do factor de diluição  $D$  :

Se (a1), (a2), (a3), ..., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3), ..., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição,  $D$ , será :

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

*Método 9.9*

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MANGANÊS EM EXTRACTOS DE ADUBOS

## MÉTODO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

## 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método para a determinação do teor de manganês em extractos de adubos.

## 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do manganês total e/ou do manganês solúvel em água.

## 3. RESUMO DO PROCESSO

Após tratamento e diluição adequada dos extractos, determina-se o manganês por espectrometria de absorção atómica.

## 4. REAGENTES

## 4.1. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 M

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

## 4.2. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 M

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

## 4.3. Soluções de sais de lantânio com 10 g de lantânio (La) por litro

Ver ponto 4.3 do método 9.4.

## 4.4. Soluções-padrão de manganês

## 4.4.1. Solução-mãe de manganês (Mn), 1 000 µg/ml

Para um copo de 250 ml pesa-se, com a precisão de 0,1 mg, 1 g de manganês em pó. Juntam-se 25 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1) e aquece-se em placa eléctrica até dissolução completa. Deixa-se arrefecer e transfere-se quantitativamente para um balão aferido de 1 000 ml. Perfaz-se o volume com água e homogeneiza-se.

## 4.5. Solução de trabalho de manganês (Mn), 100 µg/ml

Num balão aferido de 200 ml, diluem-se 20 ml da solução-mãe (4.4.1) com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2). Completa-se o volume com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2), até 200 ml. Homogeneiza-se.

## 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

## 5.1. Espectrómetro de absorção atómica : ver método 9.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do manganês (279,6 nm).

## 6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

## 6.1. Dissolução do manganês

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

## 6.2. Preparação da solução

Ver ponto 6.2 do método 9.4. A solução para análise deve conter 10 % (v/v) de uma solução de um sal de lantânio. (4.3)

## 7. TÉCNICA

## 7.1. Prearação do ensaio em branco

Ver ponto 7.1 do método 9.4. A solução do ensaio em branco deve conter 10 % (v/v) da solução de um sal de lantânio utilizada em 6.2.

## 7.2. Preparação das soluções-padrão

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter um intervalo óptimo para as determinações, compreendido entre 0 e 5 µg de manganês (Mn)/ml, introduzem-se, numa série de balões aferidos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.4.2). Se for caso disso, ajustam-se as concentrações de ácido clorídrico, aproximando-as tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução para análise (6.2). Adicionam-se 10 ml da solução de um sal de lantânio utilizada em (6.2). Perfazem-se os volumes com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizam-se. Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg de manganês (Mn)/ml.

## 7.3. Leituras

Ver ponto 7.3 do método 9.4. Prepara-se o espectrómetro (5) para as leituras no comprimento de onda de 279,6 nm.

## 8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Ver ponto 8 do método 9.4.

O teor em percentagem de manganês (Mn) do adubo é dado por :

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

Se o método 9.3 tiver sido utilizado, será :

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

em que

Mn é o teor de manganês (Mn) do adubo, em percentagem

X<sub>s</sub> é a concentração da solução para análise (6.2), em µg/ml

X<sub>b</sub> é a concentração da solução do ensaio em branco (7.1), em µg/ml

V é o volume do extracto, obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml

D é o factor de diluição correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2

M é a massa da toma para análise utilizada nos métodos 9.1 ou 9.2, em g

Cálculo do factor de diluição D :

Se (a1), (a2), (a3), ..., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3), ..., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será :

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

*Método 9.10*

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MOLIBDÉNIO EM EXTRACTOS DE ADUBOS

## MÉTODOS POR ESPECTROMETRIA DO COMPLEXO

## COM TIOCIANATO DE AMÓNIO

## 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método para a determinação do teor de molibdénio em extractos de adubos.

## 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do molibdénio total e/ou do molibdénio solúvel em água.

## 3. RESUMO DO PROCESSO

Em meio ácido, o molibdénio (Mo) forma com os iões SCN<sup>-</sup> o complexo [MoO(SCN)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, que é extraído com acetato de *n*-butilo. Os iões interferentes, como o ferro, são eliminados na fase aquosa. A coloração amarelo-alaranjada é determinada por espectrometria de absorção molecular a 470 nm.

## 4. REAGENTES

## 4.1. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 M

Ver método 9.4, ponto 4.1.

## 4.2. Solução de cobre (Cu), 70 mg/l, em meio clorídrico 1,5 M

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolvem-se 275 mg de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O), pesado com a precisão de 0,1 mg, em 250 ml da solução 6 M de ácido clorídrico (4.1). Perfaz-se o volume com água e homogeneiza-se.

**4.3. Solução de ácido ascórbico, 50 g/l**

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolvem-se em água 50 g de ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ). Perfaz-se o volume com água, homogeneiza-se e mantém-se em frigorífico.

**4.4. Acetato de *n*-butilo****4.5. Solução de tiocianato de amónio, 0,2 M**

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolvem-se em água 15,224 g de  $NH_4SCN$ . Perfaz-se o volume com água, homogeneiza-se e mantém-se num frasco escuro.

**4.6. Solução de cloreto de estanho (II), 50 g/l, em meio clorídrico 2 M**

A solução deve ser perfeitamente límpida, sendo preparada imediatamente antes da sua utilização. Utiliza-se cloreto de estanho (II) muito puro ou não será possível obter uma solução límpida.

Para preparar 100 ml de solução, dissolvem-se 5 g de cloreto de estanho (II) ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) em 35 ml da solução 6 M de ácido clorídrico (4.1). Adicionam-se 10 ml da solução de cobre (4.2). Perfaz-se o volume com água e homogeneiza-se.

**4.7. Soluções-padrão de molibdénio (Mo)****4.7.1. Solução-mãe de molibdénio (Mo), 500 µg/ml**

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolvem-se 0,920 g de molibdato de amónio [ $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ] pesado com a precisão de 0,1 mg, em ácido clorídrico 6 M (4.1). Perfaz-se o volume com esta solução e homogeneiza-se.

**4.7.2. Solução-padrão intermédia de molibdénio (Mo), 25 µg/ml**

Introduzem-se 25 ml da solução-mãe (4.7.1) num balão aferido de 500 ml. Perfaz-se o volume com ácido clorídrico 6 M (4.1) e homogeneiza-se.

**4.7.3. Solução de trabalho de molibdénio (Mo) 2,5 µg/ml**

Introduzem-se 10 ml da solução intermédia (4.7.2) num balão aferido de 100 ml. Perfaz-se o volume com ácido clorídrico 6 M (4.1) e homogeneiza-se.

**5. APARELHOS E UTENSÍLIOS**

**5.1. Espectrómetro de absorção molecular com células de percurso óptico de 20 mm, regulado para um comprimento de onda de 470 nm.**

**5.2. Ampola de decantação de 200 ml ou 250 ml**

**6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE****6.1. Dissolução do molibdénio**

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

**6.2. Preparação da solução**

Dilui-se uma alíquota do extracto (6.1) com solução 6 M de ácido clorídrico (4.1), de modo a obter uma concentração conveniente de molibdénio (Mo).  $D$  é o respectivo factor de diluição.

Toma-se uma alíquota, ( $a$ ), da última solução de diluição, que contenha entre 1 e 12 µg de molibdénio (Mo), e transfere-se essa alíquota para a ampola de decantação (5.2). Completa-se o volume com solução 6 M de ácido clorídrico (4.1), até 50 ml.

**7. TÉCNICA****7.1. Preparação do ensaio em branco**

Prepara-se uma solução em branco, executando todo o processo a partir da extracção e suprimindo unicamente a toma para análise do adubo.

**7.2. Preparação das soluções-padrão**

Prepara-se uma série de, pelo menos, seis soluções-padrão de concentração crescente que correspondam à zona de resposta óptima do aparelho.

Para o intervalo 0-12,5 µg de molibdénio (Mo), introduzem-se, respectivamente, 0, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.7.3) nas ampolas de decantação (5.2). Completa-se o volume com ácido clorídrico 6 M (4.1), até 50 ml. As ampolas contêm, respectivamente, 0, 2,5, 5,0, 7,5, 10 e 12,5 µg de molibdénio (Mo).

## 7.3. Formação e separação do complexo

Introduzem-se em cada ampola (6.2, 7.1 e 7.2), sucessivamente e pela ordem indicada :

- 10 ml da solução de cobra (4.2),
- 20 ml da solução de ácido ascórbico (4.3).

Homogeneiza-se e espera-se dois a três minutos. A seguir, adicionam-se :

- 10 ml de acetato de *n*-butilo (4.4), com pipeta de precisão,
- 20 ml da solução de tiocianato (4.5).

Agita-se durante um minuto, para extrair o complexo na fase orgânica ; deixa-se decantar ; após separação das duas fases, escoam-se e rejeitam-se toda a fase aquosa. A seguir, lava-se a fase orgânica com 10 ml da solução de cloreto de estanho (II) (4.6).

Agita-se durante um minuto. Deixa-se decantar e rejeitam-se toda a fase aquosa. Transfere-se a fase orgânica para um tubo de ensaio, o que permite fazer coalescer as gotas de água em suspensão.

## 7.4. Leituras

Medem-se as absorvâncias das soluções obtidas segundo o ponto 7.3 no comprimento de onda de 470 nm, utilizando a solução-padrão de 0 µg como referência. Lavam-se as células com acetato de *n*-butilo (4.4) antes de proceder à leitura da solução seguinte.

## 8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Traça-se a curva de calibração, pondo em abcissas as massas de molibdénio (Mo), em µg, de cada uma das soluções-padrão (7.2), e em ordenadas os valores correspondentes das leituras espectrofotométricas das absorvâncias (7.4).

A partir da curva de calibração, determinam-se as massas de molibdénio (Mo) correspondentes à solução a analisar (6.2) e à solução do ensaio em branco (7.1). Essas massas são, respectivamente,  $X_s$  e  $X_b$

O teor em percentagem de molibdénio (Mo) do adubo é dado por :

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

Se o método 9.3 tiver sido utilizado, será :

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

em que :

Mo é o teor de molibdénio (Mo) do adubo, em percentagem

a é o volume da alíquota tomada da última solução de diluição (6.2), em ml

$X_s$  é a massa de molibdénio (Mo) da solução para análise (6.2), em µg

$X_b$  é a massa de molibdénio (Mo) do ensaio em branco (7.1) correspondente ao mesmo volume (a) da alíquota da solução para análise (6.2), em µg

V é o volume do extracto, obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml

D é o factor de diluição correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2

M é a massa da toma para análise utilizada nos métodos 9.1 ou 9.2, em g

Cálculo do factor de diluição D :

Se (a1) e (a2) forem as partes alíquotas e (v1) e (v2) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será :

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

*Método 9.11*

## DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ZINCO EM EXTRACTOS DE ADUBOS

## MÉTODO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

## 1. OBJECTIVO

O presente documento descreve um método para a determinação do teor de zinco em extractos de adubos.

## 2. CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente método aplica-se aos extractos das amostras de adubos obtidos pelos métodos 9.1 e 9.2, relativamente aos quais a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do zinco total e/ou do zinco solúvel em água.

### 3. RESUMO DO PROCESSO

Após tratamento e diluição adequada dos extractos, determina-se o zinco por espectrometria de absorção atómica.

### 4. REAGENTES

#### 4.1. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 M

Ver ponto 4.1 do método 9.4.

#### 4.2. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 0,5 M

Ver ponto 4.2 do método 9.4.

#### 4.3. Soluções de sais de lantânio com 10 g de lantânio (La) por litro

Ver ponto 4.3 do método 9.4.

#### 4.4. Soluções-padrão de zinco

##### 4.4.1. Solução-mãe de zinco (Zn), 1 000 µg/ml

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolve-se 1 g de zinco, em pó ou em lâminas, pesado com a precisão de 0,1 mg, em 25 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1). Após dissolução completa perfaz-se o volume com água e homogeneiza-se.

##### 4.4.2. Solução de trabalho de zinco (Zn), 100 µg/ml

Num balão aferido de 200 ml, diluem-se 20 ml da solução-mãe (4.4.1) com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2). Perfaz-se o volume com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneiza-se.

### 5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

#### 5.1. Espectrómetro de absorção atómica : ver método 9.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do zinco (zn) (213,8 nm). O aparelho deverá permitir efectuar a correcção de fundo para a chama.

### 6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

#### 6.1. Dissolução do zinco

Ver métodos 9.1 e/ou 9.2 e, sendo necessário, 9.3.

#### 6.2. Preparação da solução

Ver ponto 6.2 do método 9.5. A solução para análise deve conter 10 % (v/v) de uma solução de um sal de lantânio.

### 7. TÉCNICA

#### 7.1. Preparação do ensaio em branco

Ver ponto 7.1 do método 9.4. A solução do ensaio em branco deve conter 10 % (v/v) da solução de um sal de lantânio utilizada no ponto 6.2.

#### 7.2. Preparação das soluções-padrão

Ver ponto 7.2 do método 9.4.

Para obter um intervalo óptimo para as determinações, compreendido entre 0 e 5 µg de zinco (Zn)/ml, introduzem-se, numa série de, pelo menos, cinco balões aferidos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de trabalho (4.4.2). Se for caso disso, ajustam-se as concentrações de ácido clorídrico, aproximando-as tanto quanto possível da concentração desse ácido na solução para análise. Adicionam-se a cada balão 10 ml da solução de um sal de lantânio utilizada no ponto 6.2. Perfazem-se os volumes com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneiza-se.

Estas soluções contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, e 5 µg de zinco (Zn)/ml.

#### 7.3. Leituras

Ver ponto 7.3 do método 9.4. Prepara-se o espectrómetro (5) para as leituras no comprimento de onda de 213,8 nm.

**8. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS**

Ver ponto 8 do método 9.4.

O teor em percentagem de zinco (Zn) do adubo é dado por:

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

Se o método 9.3. tiver sido utilizado, será:

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

em que:

- $Z_n$  é o teor de zinco (Zn) do adubo, em percentagem  
 $X_s$  é a concentração da solução para análise (6.2), em  $\mu\text{g/ml}$   
 $X_b$  é a concentração da solução do ensaio em branco (7.1), em  $\mu\text{g/ml}$   
 $V$  é o volume do extracto, obtido pelos métodos 9.1 ou 9.2, em ml  
 $D$  é o factor de diluição correspondente à diluição efectuada no ponto 6.2  
 $M$  é a massa da toma para análise utilizada nos métodos 9.1 ou 9.2, em g

Cálculo do factor de diluição D:

Se (a1), (a2), (a3), ..., (ai) e (a) forem as partes alíquotas e (v1), (v2), (v3), ..., (vi) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

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

---