

DIRECTIVA 95/8/CE DA COMISSÃO

de 10 de Abril de 1995

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 oligoelementos presentes em concentrações superiores a 10 %)**

A COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

ADOPTOU A PRESENTE DIRECTIVA :

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Europeia,

Artigo 1.º

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⁽¹⁾, com a redacção que lhe foi dada pela Directiva 89/530/CEE⁽²⁾, e, nomeadamente, o n.º 2 do seu artigo 9.º,

O texto do anexo da presente directiva é aditado ao anexo II da Directiva 77/535/CEE.

Os métodos descritos são aplicáveis aos adubos CEE na determinação dos oligoelementos cujo teor declarado seja superior a 10 %.

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

Artigo 2.º

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 ;

1. Os Estados-membros tomarão as medidas necessárias para darem cumprimento à presente directiva o mais tardar em 31 de Dezembro de 1995. Desse facto informarão imediatamente a Comissão.

Quando os Estados-membros adoptarem tais disposições, estas devem incluir uma referência à presente directiva ou ser acompanhadas dessa referência aquando da sua publicação oficial. As modalidades dessa referência serão adoptadas pelos Estados-membros.

Considerando que a Directiva 77/535/CEE da Comissão⁽³⁾, com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 93/1/CEE⁽⁴⁾, prevê a realização de controlos oficiais aos adubos CEE, por forma a verificar a sua conformidade com as disposições comunitárias relativas à qualidade e à composição dos adubos ; que, para que os adubos abrangidos pela Directiva 89/530/CEE também possam ser sujeitos a esses controlos, é necessário completar a referida directiva ;

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

Considerando que, atendendo ao âmbito e aos efeitos da acção proposta, as medidas comunitárias previstas na presente directiva são, não apenas necessárias mas também indispensáveis, para a prossecução dos objectivos definidos ; que esses objectivos não podem ser atingidos por cada um dos Estados-membros individualmente ; que, além disso, a sua realização a nível comunitário já está prevista na Directiva 76/116/CEE ;

Artigo 3.º

A presente directiva entra em vigor no terceiro dia seguinte ao da sua publicação no *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*.

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,

Feito em Bruxelas, em 10 de Abril de 1995.

Pela Comissão

Martin BANGEMANN

Membro da Comissão

(1) JO n.º L 24 de 30. 1. 1976, p. 21.

(2) JO n.º L 281 de 30. 9. 1989, p. 116.

(3) JO n.º L 213 de 22. 8. 1977, p. 1.

(4) JO n.º L 113 de 7. 5. 1993, p. 17.

ANEXO

« Método 10

OLIGOELEMENTOS PRESENTES EM CONCENTRAÇÕES SUPERIORES A 10 %

Método 10.1

EXTRACÇÃO DOS OLIGOELEMENTOS TOTAIS

1. OBJECTIVO

Este documento descreve uma técnica para a 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, procurando utilizar tanto quanto possível o mesmo extracto na determinação do teor total de cada um dos oligoelementos enumerados.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita aplica-se aos adubos CEE abrangidos pela Directiva 89/530/CEE que contenham um ou mais dos seguintes oligoelementos: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. A técnica é aplicável na determinação dos oligoelementos cujo teor declarado seja superior a 10 %.

3. RESUMO DO PROCESSO

Dissolução em ácido clorídrico diluído em ebulição.

Nota: A extracção é empírica e poderá ser mais ou menos completa, dependendo do produto e dos outros componentes do adubo. No caso de alguns óxidos de manganês, nomeadamente a quantidade extraída pode ser bastante inferior à quantidade total de manganês do produto. Cabe aos fabricantes dos adubos providenciar para que o teor declarado corresponda de facto à quantidade extraída nas condições previstas no método.

4. REAGENTES

4.1. Solução de ácido clorídrico (HCl) diluído, aproximadamente 6 M

Misturar 1 volume de ácido clorídrico ($\rho = 1,18 \text{ g/ml}$) com 1 volume de água.

4.2. Amónia concentrada (NH_4OH , $\rho = 0,9 \text{ g/ml}$).

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Placa de aquecimento eléctrica com regulação de temperatura.

5.2. Medidor de pH.

Nota: Se se pretender determinar o teor de boro do extracto, não se poderá utilizar material de vidro de borossilicatos. Recomenda-se a utilização de material de teflon ou de sílica. Caso se utilizem detergentes com boratos na lavagem do material de vidro, este deve ser cuidadosamente passado por água.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver o método nº 1 (Directiva 77/535/CEE).

7. TÉCNICA

7.1. Toma para análise

Pesar 1 ou 2 g de adubo (dependendo do teor declarado do elemento no produto) com uma precisão de 1 mg. Recorrer ao quadro seguinte para obter uma solução final que, após diluição conveniente, se situe na gama de medição do método utilizado.

Teor declarado do oligoelemento do adubo (%)	> 10 a < 25	≥ 25
Toma para análise (g)	2	1
Massa do elemento na toma para análise (mg)	> 200 a < 500	≥ 250
Volume do extracto V (ml)	500	500
Concentração do elemento no extracto (mg/l)	> 400 a < 1 000	≥ 500

Transferir a toma para análise para um balão de 250 ml.

7.2. Preparação da solução

Se necessário, humedecer a toma para análise com um pouco de água e juntar depois, em pequenas quantidades a com precaução, um volume de ácido clorídrico diluído (4.1) determinado com base na proporção de 10 ml de ácido diluído por grama de adubo; acrescentar cerca de 50 ml de água. Tapar o copo com um vidro de relógio e homogeneizar. Colocar o copo numa placa de aquecimento e levar o conteúdo à ebulição, mantendo-a durante 30 minutos. Deixar arrefecer, agitando de vez em quando. Transferir o conteúdo do copo para um balão aferido de 500 ml e completar o volume com água. Homogeneizar. Filtrar com um filtro seco para um recipiente seco. Rejeitar as primeiras porções de filtrado. O extracto deve ficar perfeitamente límpido.

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

Observação: Se se pretender determinar o teor de boro do extracto, ajustar o pH entre 4 e 6 com amónia concentrada (4.2).

8. DETERMINAÇÕES

A determinação dos oligoelementos é feita individualmente nas partes alíquotas indicadas nos métodos específicos para cada elemento.

Os métodos 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 e 10.10 não podem ser utilizados para determinar elementos presentes sob a forma de quelatos ou de complexos. Nesses casos, proceder conforme descrito no método 10.3 antes de efectuar as determinações.

No caso de determinações por espectrometria de absorção atómica (métodos 10.8 e 10.11). Este tratamento prévio poderá não ser necessário.

Método 10.2

EXTRACÇÃO DOS OLIGOELEMENTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA

1. OBJECTIVO

Este documento descreve uma técnica para a 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, procurando utilizar tanto quanto possível o mesmo extracto na determinação do teor de cada um dos oligoelementos enumerados.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita aplica-se aos adubos CEE abrangidos pela Directiva 89/530/CEE que contenham um ou mais dos seguintes oligoelementos: boro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco. A técnica é aplicável na determinação dos oligoelementos cujo teor declarado seja superior a 10 %.

3. RESUMO DO PROCESSO

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

Nota: A extracção é empírica e poderá ser mais ou menos completa.

4. REAGENTES

Solução de ácido clorídrico (HCl) diluído, aproximadamente 6 M

Misturar 1 volume de ácido clorídrico ($\rho = 1,18 \text{ g/ml}$) com 1 volume de água.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

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

Nota: Se se pretender determinar o teor de boro do extracto, não se poderá utilizar material de vidro de borossilicatos. Recomenda-se a utilização de material de teflon ou de sílica. Caso se utilizem detergentes com boratos na lavagem do material de vidro, este deve ser cuidadosamente passado por água.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Ver o método nº 1 (Directiva 77/535/CEE).

7. TÉCNICA

7.1. Toma para análise

Pesar 1 ou 2 g de adubo (dependendo do teor declarado do elemento no produto) com uma precisão de 1 mg. Recorrer ao quadro seguinte para obter uma solução final que, após diluição conveniente, se situe na gama de medição do método utilizado.

Teor declarado do oligoelemento do adubo (%)	> 10 a < 25	≥ 25
Toma para análise (g)	2	1
Massa do elemento na toma para análise (mg)	> 200 a < 500	≥ 250
Volume do extracto V (ml)	500	500
Concentração do elemento no extracto (mg/l)	> 400 a < 1 000	≥ 500

Transferir a toma para análise para um balão de 500 ml.

7.2. Preparação da solução

Adicionar cerca de 400 ml de água.

Rolhar bem o balão. Agitar vigorosamente à mão para dispersar bem o produto e, em seguida, colocar o balão no agitador. Deixar o aparelho a agitar durante 30 minutos. Completar o volume com água até ao traço de aferição e homogeneizar.

7.3. Preparação da solução para as determinações

Filtrar imediatamente para um balão limpo e seco e rolar o balão. Efectuar as determinações imediatamente após a filtração.

Nota: Se o filtrado começar a ficar turvo, proceder a nova extracção conforme descrito nos pontos 7.1 e 7.2, num balão de volume V. Filtrar para um balão aferido de volume W, previamente seco, que contenha já 5 ml da solução de ácido clorídrico diluído (4.1). Interromper a filtração no preciso momento em que for atingido o traço de referência do balão e homogeneizar.

Neste caso, o valor do parâmetro V que figura na expressão de cálculo dos resultados será:

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

As diluições a ter em conta no cálculo dos resultados dependerão deste valor de V.

8. DETERMINAÇÕES

A determinação dos oligoelementos é feita individualmente nas partes alíquotas indicadas nos métodos específicos para cada elemento.

Os métodos 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 e 10.10 não podem ser utilizados para determinar elementos presentes sob a forma de quelatos ou de complexos. Nesses casos, proceder conforme descrito no método 10.3 antes de efectuar as determinações.

No caso de determinações por espectrometria de absorção atómica (métodos 10.8 e 10.11) esta tratamento prévio poderá não ser necessário.

Método 10.3

ELIMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NOS EXTRACTOS DE ADUBOS

1. OBJECTIVO

Este documento descreve uma técnica para a eliminação dos compostos orgânicos presentes nos extractos de adubos.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração de elementos totais e/ou de elementos solúveis 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 parte alíquota do extracto com peróxido de hidrogénio.

4. REAGENTES

4.1. Solução de ácido clorídrico (HCl) diluído, aproximadamente 0,5 M

Misturar 1 volume de ácido clorídrico ($\rho = 1,18$ g/ml) com 20 volumes de água.

4.2. Solução de peróxido de hidrogénio (H₂O₂) a 30 % ($\rho = 1,11$ g/ml), isenta de oligoelementos

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Placa de aquecimento eléctrica com regulação de temperatura.

6. TÉCNICA

Transferir 25 ml do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2 para um copo de 100 ml ; no caso do método 10.2, adicionar 5 ml da solução de ácido clorídrico diluído (4.1). Em seguida, adicionar 5 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.2) e tapar com um vidro de relógio. Deixar oxidar à temperatura ambiente durante cerca de uma hora e depois aquecer lentamente até à ebulição, mantendo-a durante 30 minutos. Se necessário, adicionar mais 5 ml de peróxido de hidrogénio depois de a solução ter arrefecido e levá-a de novo à ebulição para eliminar o peróxido de hidrogénio em excesso. Deixar arrefecer e transferir o conteúdo para um balão aferido de 50 ml, completando em seguida o volume. Se for necessário, filtrar.

Esta diluição deve ser tida em conta na constituição das partes alíquotas e no cálculo das percentagens de oligoelementos dos produtos.

Método 10.4

DETERMINAÇÃO DE TEORES DE OLIGOELEMENTOS EM EXTRACTOS DE ADUBOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA (TÉCNICA GERAL)

1. OBJECTIVO

Este documento descreve uma técnica geral para a determinação, por espectrometria de absorção atómica, de ferro e de zinco presentes em extractos de adubos

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do ferro ou do zinco totais e/ou solúveis em água.

As adaptações desta técnica a cada um dos oligoelementos são descritas nos métodos respectivos.

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 interferentes, dilui-se o extracto por forma a situar a sua concentração na zona de resposta óptima do espectrómetro, num comprimento de onda ajustado ao oligoelemento a determinar.

4. REAGENTES

4.1. Solução de ácido clorídrico (HCl) diluído, aproximadamente 6 M

Misturar 1 volume de ácido clorídrico ($\rho = 1,18$ g/ml) com 1 volume de água.

4.2. Solução de ácido clorídrico (HCl) diluído, aproximadamente 0,5 M

Misturar 1 volume de ácido clorídrico ($\rho = 1,18$ g/ml) com 20 volumes de água.

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

Este reagente é utilizado nas determinações do ferro e do zinco e pode ser preparado :

a) Dissolvendo óxido de lantânio em ácido clorídrico (4.1) : num balão aferido de 1 000 ml, preparar uma suspensão de 11,73 g de óxido de lantânio (La_2O_3) em 150 ml de água e adicionar depois 120 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1). Deixar dissolver totalmente e completar o volume com água. Homogeneizar. Esta solução é aproximadamente 0,5 M em ácido clorídrico ;

b) Utilizando cloreto de lantânio, sulfato de lantânio ou nitrato de lantânio : num balão aferido de 1 000 ml, dissolver 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 adicionar depois 85 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1). Deixar dissolver totalmente e completar o volume com água. Homogeneizar. Esta solução é aproximadamente 0,5 M em ácido clorídrico.

4.4. Soluções-padrão

Para a sua preparação, ver o método específico de cada oligoelemento.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Espectrómetro de absorção atómica equipado com fontes emissoras da radiação característica dos oligoelementos a determinar.

O operador deve seguir as instruções do fabricante do aparelho e estar familiarizado com o seu funcionamento. O aparelho deve permitir que se introduza uma correcção de fundo sempre que necessário (por exemplo, no caso do Zn). Os gases utilizados serão ar e acetileno.

6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

6.1. Preparação da solução de extractos dos oligoelementos a determinar

Ver os métodos 10.1, 10.2 e, se necessário, 10.3.

6.2. Preparação da solução para as determinações

Diluir uma parte alíquota do extracto obtido pelos métodos 10.1, 10.2 ou 10.3 com água e/ou ácido clorídrico (4.1) ou (4.2), por forma que a concentração do elemento a determinar na solução final com que se farão as leituras seja ajustada à gama de concentrações de calibração utilizada (7.2) e a concentração de ácido clorídrico fique compreendida entre 0,5 M e 2,5 M. Esta operação pode necessitar de uma ou várias diluições sucessivas.

Para preparar a solução final, proceder da seguinte forma: transferir uma parte alíquota do extracto diluído para um balão aferido de 100 ml. Seja (a) o volume dessa parte alíquota, em ml. Adicionar 10 ml da solução de um sal de lantânio (4.3). Completar o volume com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizar.

Seja D o factor de diluição

7. TÉCNICA

7.1. Preparação de uma solução em branco

Preparar uma solução em branco repetindo 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, preparar, em balões aferidos de 100 ml, uma série de pelo menos 5 soluções-padrão de concentrações crescentes, situadas na zona de resposta óptima do espectrómetro. Se necessário, ajustar as concentrações de ácido clorídrico por forma a aproximá-las o mais possível da concentração da solução diluída com que se farão as leituras (6.2). Na determinação do ferro e do zinco, adicionar 10 ml da mesma solução de um sal de lantânio (4.3) utilizada em (6.2). Completar os volumes com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizar.

7.3. Leituras

Preparar o espectrómetro (5) para as leituras e regulá-lo para o comprimento de onda indicado no método específico do oligoelemento a determinar.

Pulverizar sucessivamente as soluções-padrão (7.2), a solução para análise (6.2) e a solução em branco (7.1), lavando cuidadosamente o dispositivo com água destilada entre as pulverizações; pulverizar cada solução três vezes e registar todos os resultados obtidos.

Traçar a curva de calibração, pondo em ordenadas o valor médio das leituras espectrofotométricas para cada solução-padrão (7.2) e em abcissas as concentrações correspondentes do elemento a determinar, expressas em µg/ml.

A partir desta curva, determinar a concentração do oligoelemento na solução para análise (6.2), X_s , e a concentração do oligoelemento na solução em branco (7.1), X_b , expressas em µg/ml.

8. CÁLCULO DOS RESULTADOS

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

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

se se tiver recorrido ao método 10.3, será:

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

em que:

E é o teor do oligoelemento 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 em branco (7.1), em µg/ml,

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml,

D é o factor de diluição correspondente às diluições efectuadas em 6.2,

M é a massa da toma para análise prevista nos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D:

Se (a_1) , (a_2) , (a_3) , ..., (a_i) e (a) forem os volumes das partes alíquotas e (v_1) , (v_2) , (v_3) , ..., (v_i) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será:

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

Método 10.5

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BORO EM EXTRACTOS DE ADUBOS POR TITULAÇÃO ACIDIMÉTRICA

1. OBJECTIVO

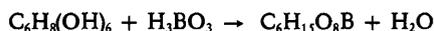
Este documento descreve uma técnica para a determinação do teor de boro em extractos de adubos.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do teor total de boro e/ou do teor solúvel em água.

3. RESUMO DO PROCESSO

O ião borato reage com o manitol para formar um complexo manitobórico, de acordo com a seguinte reacção :



O complexo é titulado com uma solução de hidróxido de sódio até pH 6,3.

4. REAGENTES

4.1. Solução indicadora de vermelho de metilo

Num balão aferido de 100 ml, dissolver 0,1 g de vermelho de metilo ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) em 50 ml de etanol a 95 %. Completar o volume com água e homogeneizar.

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

Misturar 1 volume de ácido clorídrico (HCl, $\rho = 1,18$ g/ml) com 20 volumes de água.

4.3. Solução de hidróxido de sódio, aproximadamente 0,5 M

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolver 20 g de hidróxido de sódio (NaOH) em pastilhas, isento de dióxido de carbono, cerca 800 ml de água fervida. Quando a solução tiver arrefecido, completar o volume com água fervida e homogeneizar.

4.4. Solução titulada de hidróxido de sódio, aproximadamente 0,025 M

Diluir 20 vezes a solução 0,5 M de hidróxido de sódio (4.3) com água fervida e homogeneizar. Determinar a equivalência em boro (B) desta solução (ver o ponto 9).

4.5. Solução-padrão de boro (B) a 100 µg/ml

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolver em água 0,5719 g de ácido bórico (H_3BO_3), pesado com a precisão de 0,1 mg. Completar o volume com água e homogeneizar. Transferir a solução para um frasco de plástico e conservar no frigorífico.

4.6. D-Manitol ($C_6H_{14}O_6$) em pó.

4.7. Cloreto de sódio (NaCl).

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Medidor de pH com eléctrodo de vidro.

5.2. Agitador magnético.

5.3. Copo de 400 ml com barra revestida de teflon.

6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

6.1. Preparação do extracto de boro

Ver os métodos 10.1, 10.2 e, se necessário, 10.3.

7. TÉCNICA

7.1. Ensaio

Transferir uma parte alíquota (a) do extracto (6.1) que contenha 2 a 4 mg de boro para um copo de 400 ml (5.3). Diluir com 150 ml de água.

Adicionar algumas gotas da solução indicadora de vermelho de metilo (4.1).

Se a extracção tiver sido feita pelo método 10.2, acidificar o meio com ácido clorídrico 0,5 M (4.2) até à viragem do indicador, acrescentando depois um excesso de 0,5 ml de ácido clorídrico 0,5 M (4.2).

Adicionar 3 g de cloreto de sódio (4.7) e levar à ebulição para eliminar o dióxido de carbono. Deixar arrefecer. Colocar o copo no agitador magnético (5.2) e mergulhar os eléctrodos do medidor de pH (5.1), previamente aferido, na solução. Ajusta o pH exactamente a 6,3, primeiro com a solução 0,5 M de hidróxido de sódio (4.3) e por fim com a solução 0,025 M (4.4).

Adicionar 20 g de D manitol (4.6), dissolver completamente e homogeneizar. Titular com a solução 0,025 M de hidróxido de sódio (4.4) até pH 6,3 (valor estável durante pelo menos 1 minuto). Seja X_1 o volume gasto na titulação.

8. PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO EM BRANCO

Preparar uma solução em branco repetindo todo o processo a partir da preparação da solução, suprimindo unicamente o adubo. Seja X_0 o volume gasto na titulação.

9. EQUIVALÊNCIA EM BORO (B) DA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO (4.4)

Pipetar 20 ml (2,0 mg de B) da solução-padrão (4.5) para um copo de 400 ml e adicionar algumas gotas da solução indicadora de vermelho de metilo (4.1). Adicionar 3 g de cloreto de sódio (4.7) e, em seguida, solução de ácido clorídrico (4.2) até à viragem do indicador (4.1).

Diluir até cerca de 150 ml e levar lentamente à ebulição, para eliminar o dióxido de carbono. Deixar arrefecer. Colocar o copo no agitador magnético (5.2) e mergulhar os eléctrodos do medidor de pH (5.1), previamente aferido, na solução. Ajustar o pH exactamente a 6,3, primeiro com a solução 0,5 M de hidróxido de sódio (4.3) e por fim com a solução 0,025 M (4.4).

Adicionar 20 g de D manitol (4.6), dissolver completamente e homogeneizar. Titular com a solução 0,025 M de hidróxido de sódio (4.4) até pH 6,3 (valor estável durante pelo menos 1 minuto). Seja V_1 o volume gasto na titulação.

Efectuar um ensaio em branco nos mesmos moldes, substituindo a solução-padrão por 20 ml de água. Seja V_0 o volume gasto na titulação.

A equivalência (F) em boro da solução titulada de NaOH (4.4), em mg/ml, é a seguinte :

$$F \text{ (en mg/ml)} = 2/(V_1 - V_0)$$

1 ml de solução exactamente 0,025 M de hidróxido de sódio corresponde a 0,27025 mg de boro.

10. CÁLCULO DOS RESULTADOS

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

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

em que :

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

X_1 é o volume da solução 0,025 M de hidróxido de sódio (4.4), necessário para o ensaio (7.1), em ml,

X_0 é o volume da solução 0,025 M de hidróxido de sódio (4.4), necessário para o ensaio em branco (8), em ml,

F é a equivalência em boro (B) da solução titular de hidróxido de sódio 0,025 M (4.4), expressa em mg/ml,

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml,

a é o volume da parte alíquota (7.1) do extracto (6.1), em ml,

M é a massa da toma para análise prevista nos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

Método 10.6

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COBALTO EM EXTRACTOS DE ADUBOS POR GRAVIMETRIA MÉTODO PELO 1-NITROSO-2-NAFTOL

1. OBJECTIVO

Este documento descreve uma técnica para a determinação do teor de cobalto em extractos de adubos.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do teor de cobalto.

3. RESUMO DO PROCESSO

O cobalto III forma um precipitado vermelho de $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com o 1-nitroso-2-naftol. Depois da conversão do cobalto presente no extracto em cobalto III, este é precipitado em meio de ácido acético com uma solução de 1-nitroso-2-naftol. Após filtração, o precipitado é lavado e seco até massa constante, posto o que, já na forma de $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é pesado.

4. REAGENTES

4.1. Solução de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) a 30 % ($\rho = 1,11 \text{ g/ml}$).

4.2. Solução de hidróxido de sódio, aproximadamente 2M

Dissolver 8 g de hidróxido de sódio em pastilhas em 100 ml de água.

4.3. Solução de ácido clorídrico diluído, aproximadamente 6M

Misturar 1 volume de ácido clorídrico ($\rho = 1,18 \text{ g/ml}$) com 1 volume de água.

4.4. Ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\rho = 1,05 \text{ g/ml}$) a 99,7 %.

4.5. Solução de ácido acético 1 : 2, aproximadamente 6 M.

Misturar 1 volume de ácido acético (4.4) com 2 volumes de água.

4.6. Solução de 1-nitroso-2-naftol em ácido acético

Dissolver 4 g de 1-nitroso-2-naftol em 100 ml de ácido acético (4.4). Adicionar 100 ml de água morna. Homogeneizar e filtrar de imediato. A solução obtida deve ser imediatamente utilizada.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Cadinho filtrante P16/ISO 4793, de porosidade 4 e de 30 ml ou 50 ml de capacidade.

5.2. Estufa de secagem regulada para $130 \pm 2^\circ\text{C}$.

6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

6.1. Preparação do extracto de cobalto.

Ver os métodos 10.1, 10.2 e, se necessário, o método 10.3.

6.2. Preparação da solução para análise

Transferir uma parte alíquota do extracto que não contenha mais de 20 mg de Co para um copo de 400 ml; se o extracto tiver sido obtido pelo método 10.2, acidificar o meio com 5 gotas da solução de ácido clorídrico (4.3). Adicionar cerca de 10 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.1). Deixar actuar o oxidante a frio durante 15 minutos e depois diluir a solução com água até cerca de 100 ml e tapar o copo com um vidro de relógio. Levar à ebulição, mantendo-a durante cerca de 10 minutos. Arrefecer. Alcalinizar o meio, adicionando solução de hidróxido de sódio (4.2) gota a gota até ter início a formação de um precipitado preto de hidróxido de cobalto.

7. TÉCNICA

Adicionar 10 ml de ácido acético (4.4) e diluir a solução com água até cerca de 200 ml. Aquecer até à ebulição. Com uma bureta, adicionar gota a gota 20 ml da solução de 1-nitroso-2-naftol (4.6), agitando constantemente. Terminar com uma agitação vigorosa, para fazer coagular o precipitado.

Filtrar com um cadinho filtrante (5.1) previamente tarado, tendo o cuidado de evitar o entupimento do filtro. Para isso, manter sempre algum líquido sobre o precipitado durante a filtração.

Lavar o copo com ácido acético diluído (4.5) para remover todo o precipitado. Lavar o precipitado depositado no filtro com ácido acético diluído (4.5) e a seguir, por três vezes, com água quente.

Secar numa estufa (5.2) a $130 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante.

8. CÁLCULO DOS RESULTADOS

1 mg do precipitado do Co $(C_{10}H_6ONO)_3 \cdot 2H_2O$ corresponde a 0,096381 mg de Co.

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

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

em que:

X é a massa do precipitado, em mg,

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml,

a é o volume da parte alíquota da última diluição, em ml,

D é o factor de diluição dessa parte alíquota,

M é a massa da toma para análise, em g.

Método 10.7

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COBRE EM EXTRACTOS DE ADUBOS POR TITULAÇÃO

1. OBJECTIVO

Este documento descreve uma técnica para a determinação do teor de cobre em extractos de adubos.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

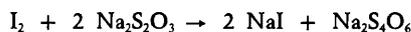
A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do teor de cobre.

3. RESUMO DO PROCESSO

Os iões cúpricos são reduzidos com iodeto de potássio em meio ácido:



O iodo libertado é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio de título conhecido, na presença de amido como indicador, de acordo com a seguinte reacção:



4. REAGENTES

4.1. Ácido nítrico (HNO_3 , $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$).

4.2. Ureia $[(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{O}]$.

4.3. Solução de bifluoreto de amónio (NH_4HF_2), a 10 % (m/v)

Conservar a solução num recipiente de plástico.

4.4. Solução de hidróxido de amónio (1+1)

Misturar 1 volume de amónio (NH_4OH , $\rho = 0,9 \text{ g/ml}$) com 1 volume de água.

4.5. Solução titulada de tiosulfato de sódio

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolver em água 7,812 g de tiosulfato de sódio penta hidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Esta solução deve ser preparada por forma que 1 ml = 2 mg de Cu. Para estabilizar a solução, adicionar algumas gotas de clorofórmio. A solução deve ser conservada num recipiente de vidro, resguardada da luz.

4.6. Iodeto de potássio (KI).

4.7. Solução de tiocianato de potássio (KSCN), a 25 % (m/v)

Conservar esta solução num frasco de plástico.

4.8. Solução de amido, aproximadamente 0,5 %

Colocar 2,5 mg de amido $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ num copo de 600 ml. Adicionar cerca de 500 ml de água. Levar à ebulição, com agitação permanente. Arrefecer até à temperatura ambiente. A solução não se conserva durante muito tempo.

5. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

5.1. Preparação da solução de cobre: ver os métodos 10.1 e 10.2.

6. TÉCNICA

6.1. Preparação da solução a titular

Transferir uma parte alíquota do extracto que contenha entre 20 e 40 mg de Cu para um erlenmeyer de 500 ml. Remover o excesso de oxigénio eventualmente presente fervendo durante alguns instantes. Diluir com água até cerca de 100 ml. Adicionar 5 ml de ácido nítrico (4.1) e levar à ebulição, mantendo-a durante cerca de meio minuto.

Retirar o erlenmeyer da placa de aquecimento e adicionar cerca de 3 g de ureia (4.2), retomando depois a ebulição durante cerca de meio minuto.

Retirar o erlenmeyer da placa de aquecimento e adicionar 200 ml de água fria. Se necessário, arrefecer o conteúdo até à temperatura ambiente.

Adicionar pequenas quantidades de amónia (4.4) até se obter uma solução azul e em seguida adicionar 1 ml suplementar.

Adicionar 50 ml de solução de bifluoreto de amónio (4.3) e misturar.

Adicionar 10 g de iodeto de potássio (4.6) e dissolver.

6.2. Titulação da solução

Colocar o erlenmeyer num agitador magnético. Introduzir uma barra magnética e regular o agitador na velocidade desejada.

Com uma bureta, adicionar a solução titulada de tiosulfato de sódio (4.5) até que a intensidade da cor castanha devida à presença de iodo diminua.

Adicionar 10 ml da solução de amido (4.8).

Continuar a titular com a solução de tiosulfato de sódio (4.5) até ao desaparecimento quase total da cor púrpura.

Adicionar 20 ml da solução de tiocianato de potássio (4.7) e prosseguir a titulação até ao desaparecimento total da coloração azul violácea.

Registar o volume da solução de tiosulfato utilizada.

7. CÁLCULO DOS RESULTADOS

1 ml da solução titulada de tiosulfato de sódio (7,812 mg) corresponde a 2 mg de Cu. O teor em percentagem de cobre (Cu) do adubo é dado por:

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

em que:

X é o volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação, em ml,

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml,

a é o volume da parte alíquota, em ml,

M é a massa da toma para análise, tratada pelos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

Método 10.8

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO EM EXTRACTOS DE ADUBOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

1. OBJECTIVO

Este documento descreve uma técnica para a determinação de teor de ferro em extractos de adubos.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do teor total de ferro e/ou do teor de ferro solúvel em água.

3. RESUMO DO PROCESSO

Após tratamento a diluição adequada do extracto, determina-se o teor de ferro por espectrometria de absorção atómica.

4. REAGENTES

4.1. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 M

Ver o ponto 4.1 do método 10.4.

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

Ver o ponto 4.2 do método 10.4.

4.3. Solução de peróxido de hidrogénio (H₂O₂) a 30 % (ρ = 1,11 g/ml), isenta de oligoelementos.

- 4.4. Solução de um sal de lantânio (10 g de La por litro)
Ver o ponto 4.3 do método 10.4.
- 4.5. Soluções-padrão de ferro
- 4.5.1. Solução-mãe de ferro (1 000 g/ml)
Num balão aferido de 500 ml dissolver 1 g de ferro puro em fio pesado com uma precisão de 0,1 mg em 200 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1) e 15 ml da solução de peróxido de hidrogénio (4.3). Aquecer numa placa de aquecimento até dissolução completa de ferro. Deixar arrefecer e transferir a solução para um balão aferido de 1 000 ml. Completar o volume com água e homogeneizar.
- 4.5.2. Solução de trabalho de ferro (100 g/ml)
Transferir 20ml da solução-mãe (4.5.1) para um balão aferido de 200 ml. Completar o volume com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizar.
5. APARELHOS E UTENSÍLIOS
Espectrómetro de absorção atómica : ver o ponto 5 do método 10.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do ferro (248,3 nm).
6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE
- 6.1. Preparação do extrato de ferro : ver os métodos 10.1 e/ou 10.2 e, se necessário, 10.3
Ver os métodos 10.1, 10.2 e, se necessário, 10.3.
- 6.2. Preparação da solução para as determinações
Ver o ponto 6.2 do método 10.4. Esta solução deve conter 10 % (v/v) da solução de um sal de lantânio.
7. TÉCNICA
- 7.1. Preparação de uma solução em branco
Ver o ponto 7.1 do método 10.4. A solução 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 o ponto 7.2 do método 10.4.
Para definir uma gama de concentrações óptima para as determinações, compreendida entre 0 e 10 µg/ml de ferro, transferir para uma série de balões aferidos de 100 ml, respectivamente, 0, 2, 4, 6, 8 e 10 ml da solução-padrão de trabalho (4.5.2). Se necessário, ajustar as concentrações de ácido clorídrico por forma a aproximá-las o mais possível da concentração da solução para análise. Adicionar a cada talão 10 ml da solução de um sal de lantânio utilizada em 6.2. Completar os volumes com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizar. As soluções preparadas contêm, respectivamente, 0, 2, 4, 6, 8 e 10 µg/ml de ferro.
- 7.3. Leituras
Ver o ponto 7.3 do método 10.4. Preparar o espectrómetro (5) para leituras no comprimento de onda de 248,3 nm.
8. CÁLCULO DOS RESULTADOS
Ver o ponto 8 do método 10.4.

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 se tiver recorrido ao método 10.3, será :

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

em que :

X_s é a concentração da solução para análise (6.2), em g/ml,

X_b é a concentração da solução em branco (7.1), em g/ml,

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml,

D é o factor de diluição correspondente às diluições efectuadas em 6.2,

M é a massa da toma para análise prevista nos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D : se (a_1) , (a_2) , (a_3) , ..., (a_i) e (a) forem as partes alíquotas e (v_1) , (v_2) , (v_3) , ..., (v_i) e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D, será :

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

*Método 10.9***DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MANGANÊS EM EXTRACTOS DE ADUBOS POR TITULAÇÃO DO PERMANGANATO****1. OBJECTIVO**

Este documento descreve uma técnica para a determinação de teor de manganês em extractos de adubos.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do teor de manganês.

3. RESUMO DO PROCESSO

Os iões cloreto, eventualmente presentes, são eliminados levando o extracto à ebulição, após adição de ácido sulfúrico. O manganês é depois oxidado com bismutato de sódio, em meio nítrico. O permanganato formado é reduzido com um excesso de sulfato ferroso e este é depois titulado com uma solução de permanganato de potássio.

4. REAGENTES

4.1. Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , $\rho = 1,84$ g/ml).

4.2. Ácido sulfúrico, aproximadamente 9 M

Misturar com precaução 1 volume de ácido sulfúrico concentrado (4.1) com 1 volume de água.

4.3. Ácido nítrico 6 M

Misturar 3 volumes de ácido nítrico (HNO_3 , $\rho = 1,40$ g/ml) com 4 volumes de água.

4.4. Ácido nítrico 0,3 M

Misturar 1 volume de ácido nítrico 6 M com 19 volumes de água.

4.5. Bismutato de sódio ($NaBiO_3$) a 85 %.

4.6. Diatomites (kieselguhr).

4.7. Ácido ortofosfórico 15 M (H_3PO_4 , $\rho = 1,71$ g/ml).

4.8. Solução de sulfato ferroso 0,15 M

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolver em água 41,6 g de sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Adicionar 25 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.1) e 25 ml de ácido ortofosfórico (4.7). Perfazer o volume de 1 000 ml com água e homogeneizar.

4.9. Solução de permanganato de potássio 0,020 M

Pesar 3,160 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) com uma precisão de 0,1 mg. Dissolver em água num balão aferido de 1 000 ml. Completar o volume com água e homogeneizar.

4.10. Solução de nitrato de prata 0,1 M

Num balão aferido de 100 ml, dissolver em água 1,7 g de nitrato de prata ($AgNO_3$).

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

5.1. Cadinho filtrante P16/ISO 4793, de porosidade 4 e de 50 ml de capacidade, montado num frasco de filtração de 500 ml.

5.2. Agitador magnético.

6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

6.1. Preparação do extrato de manganês.

Ver os métodos 10.1 e 10.2.

Caso haja dúvidas quanto à presença de iões cloreto, efectuar um teste adicionando à solução uma gota de solução de nitrato de prata (4.10).

6.2. Na ausência de iões cloreto, transferir uma parte alíquota do extracto que contenha 10 a 20 mg de manganês para um copo de 400 ml. Levar o volume a cerca de 25 ml por evaporação ou adição de água. Adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado (4.1).

6.3. Se estiverem presentes iões cloreto, será necessário eliminá-los. Para isso, proceder do seguinte modo :

Transferir uma parte alíquota do extracto que contenha 10 a 20 mg de manganês para um copo alto de capacidade suficiente. Adicionar 5 ml de ácido sulfúrico 9 M (4.2). Dentro de uma câmara exaustora, aquecer numa placa de aquecimento até à ebulição, mantendo-a até se começar a dar uma franca libertação de fumos brancos. Prosseguir até que o volume fique reduzido a cerca de 2 ml (camada fina de líquido xaroposo no fundo do copo). Arrefecer até à temperatura ambiente.

Adicionar 25 ml de água com precaução e efectuar novamente o teste de verificação da ausência de cloretos, adicionando à solução uma gota da solução de nitrato de prata (4.10). Se ainda estiverem presentes cloretos, adicionar 5 ml de ácido sulfúrico 9 M (4.2) e repetir a operação.

7. TÉCNICA

Num copo de 400 ml, adicionar à solução para análise 25 ml de ácido nítrico 6 M (4.3) e 2,5 g de bismutato de sódio (4.5). Colocar o copo no agitador magnético (5.2) e agitar vigorosamente durante 3 minutos. Adicionar 50 ml de ácido nítrico 0,3 M (4.4) e agitar novamente.

Filtrar sob vácuo com um cadinho filtrante (5.1) com o fundo recoberto de terra de diatomites (4.6). Lavar várias vezes o conteúdo do cadinho com ácido nítrico 0,3 M (4.4) até se obter um filtrado incolor.

Transferir o filtrado e a solução de lavagem para um copo de 500 ml. Homogeneizar e adicionar 25 ml da solução 0,15 M de sulfato ferroso (4.8). Se o filtrado ficar amarelo depois da adição do sulfato ferroso, adicionar 3 ml de ácido ortofosfórico 15 M (4.7).

Utilizando uma bureta, titular o excesso de sulfato ferroso com a solução 0,02 M de permanganato de potássio (4.9), até se obter uma coloração rosa estável durante um minuto. Efectuar um ensaio em branco nos mesmos moldes, suprimindo unicamente a toma para análise.

Nota: Não pôr a solução oxidada em contacto com borracha.

8. CÁLCULO DOS RESULTADOS

1 ml da solução 0,02 M de permanganato de potássio corresponde a 1,099 mg de manganês (Mn).

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

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

em que:

X_b é o volume de solução de permanganato gasto no ensaio em branco, em ml,

X_s é o volume de solução de permanganato gasto na titulação da solução para análise, em ml,

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml,

a é o volume da parte alíquota do extracto, em ml,

M é a massa da toma para análise, em g.

*Método 10.10*DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MOLIBDÉNIO EM EXTRACTOS DE ADUBOS POR GRAVIMETRIA
MÉTODOS PELA 8-HIDROXIQUINOLINA

1. OBJECTIVO

Este documento descreve uma técnica para a determinação do teor de molibdénio em extractos de adubos.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do teor de molibdénio.

3. RESUMO DO PROCESSO

O teor de molibdénio é determinado por precipitação deste em condições determinadas, na forma de oxinato de molibdénio.

4. REAGENTES

4.1. Solução de ácido sulfúrico, aproximadamente 1M

Num balão aferido de 1 000 ml, que contenha já 800 ml de água, verter cuidadosamente 55 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , $\rho = 1,84$ g/ml) e homogeneizar. Arrefecer, completar o volume e homogeneizar.

4.2. Amónia diluída (1 : 3)

Misturar 1 volume de amónia concentrada (NH_4OH , $\rho = 0,9$ g/ml) com 3 volumes de água.

4.3. Solução de ácido acético diluído (1 : 3)

Misturar 1 volume de ácido acético concentrado (CH_3COOH) a 99,7 %, $\rho = 1,049$ g/ml) com 3 volumes de água.

4.4. Solução do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)

Num balão aferido de 100 ml, dissolver em água 5 g de Na_2EDTA . Completar o volume e homogeneizar.

4.5. Solução tampão

Num balão aferido de 100 ml, dissolver em água 15 ml de ácido acético concentrado e 30 g de acetato de amónio. Completar o volume.

4.6. Solução de 8-hidroxiquinolina (oxina)

Num balão aferido de 100 ml, dissolver 3 g de hidroxiquinolina em 5 ml de ácido acético concentrado. Adicionar 80 ml de água e depois, gota a gota, amónia (4.2), até a solução ficar turva. Adicionar em seguida ácido acético (4.3) até a solução voltar a ficar límpida. Completar o volume com água.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- 5.1. Cadinho de filtração P16/ISO 4793, de porosidade 4 e 30 ml de capacidade.
5.2. Medidor de pH com eléctrodos de vidro.
5.3. Estufa de secagem regulada para 130-135 °C.

6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

- 6.1. Preparação do extrato de molibdénio: ver os métodos 10.1 e 10.2.

7. TÉCNICA

- 7.1. Preparação da solução para as determinações

Transferir uma parte alíquota que contenha entre 25 e 100 mg de Mo para um copo de 250 ml. Diluir até 50 ml com água.

Levar a solução a pH 5, adicionando solução de ácido sulfúrico (4.1) gota a gota.

Adicionar 15 ml da solução de EDTA (4.4) e, a seguir, 5 ml da solução tampão (4.5). Diluir até cerca de 80 ml com água.

- 7.2. Obtenção e lavagem do precipitado

Obtenção do precipitado

Aquecer ligeiramente a solução. Adicionar solução de oxina (4.6), agitando constantemente. Prosseguir a precipitação até já não se observar de qualquer depósito. Adicionar um excesso de reagente, até a solução sobrenadante ficar ligeiramente amarelada. Em geral, é suficiente um volume de 20 ml.

Continuar a aquecer suavemente o precipitado durante dois a três minutos.

Filtração e lavagem

Filtrar com um cadinho filtrante (5.1). Lavar diversas vezes com volumes de 20 ml de água quente. As águas de lavagem devem tornar-se progressivamente incolores, o que indica a ausência de oxina.

- 7.3. Pesagem do precipitado

Secar o precipitado a 130-135 °C, até massa constante (pelo menos uma hora).

Deixar arrefecer num exsiccador e pesar.

8. CÁLCULO DOS RESULTADOS

1 mg de oxinato de molibdenilo, $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, corresponde a 0,2305 mg de Mo. O teor em percentagem de molibdénio (Mo) do adubo é dado por:

$$\text{Mo (\%)} = X \times 0,2305 \times \frac{V \times D}{(a \times M)},$$

em que:

X é a massa do precipitado de oxinato de molibdenilo, em mg,

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml,

a é o volume da parte alíquota da última diluição, em ml,

D é o factor de diluição dessa parte alíquota,

M é a massa da toma para análise, em g.

Método 10.11

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ZINCO EM EXTRACTOS DE ADUBOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

1. OBJECTIVO

Este documento descreve uma técnica para a determinação de teor de zinco em extractos de adubos.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

A técnica descrita é aplicável aos extractos de amostras de adubos obtidos pelos métodos 10.1 ou 10.2, nos casos em que a Directiva 89/530/CEE prevê a declaração do teor de zinco.

3. RESUMO DO PROCESSO

Após tratamento e diluição adequada do extracto, determina-se o teor de zinco por espectrometria de absorção atómica.

4. REAGENTES

4.1. Solução de ácido clorídrico, aproximadamente 6 M

Ver o ponto 4.1 do método 10.4.

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

Ver o ponto 4.2 do método 10.4.

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

Ver o ponto 4.3 do método 10.4.

4.4. Soluções-padrão de zinco

4.4.1. Solução-mãe de zinco (1 000 g/ml)

Num balão aferido de 1 000 ml, dissolver 1 g de zinco em pó ou em lâminas, pesado com uma precisão de 0,1 mg, em 25 ml de ácido clorídrico 6 M (4.1). Quando o zinco estiver totalmente dissolvido, completar o volume com água e homogeneizar.

4.4.2. Solução de trabalho de zinco (100 g/ml)

Num balão aferido de 200 ml, diluir 20 ml da solução-mãe (4.4.1) com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2). Completar o volume com a solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizar.

5. APARELHOS E UTENSÍLIOS

Espectrómetro de absorção atómica: ver o ponto 5 do método 10.4. O aparelho deve estar equipado com uma fonte emissora das riscas espectrais características do zinco (213,8 nm) e deve permitir que se introduza uma correcção de fundo.

6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PARA ANÁLISE

6.1. Preparação da solução de zinco: ver os métodos 10.1, 10.2 e, se necessário, 10.3.

6.2. Preparação da solução para as determinações

Ver o ponto 6.2 do método 10.4. Esta solução deve conter 10 % (v/v) da solução de um sal de lantânio.

7. TÉCNICA

7.1. Preparação de uma solução em branco

Ver o ponto 7.1 do método 10.4. A solução 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 o ponto 7.2 do método 10.4.

Para definir uma gama de concentrações óptima para as determinações, compreendida entre 0 e 5 µg/ml de zinco, transferir para uma série de balões aferidos de 100 ml, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução-padrão de trabalho (4.4.2). Se necessário, ajustar as concentrações de ácido clorídrico por forma a aproximá-las o mais possível da concentração da solução para análise. Adicionar a cada balão 10 ml da solução de um sal de lantânio utilizada em 6.2. Completar os volumes com solução 0,5 M de ácido clorídrico (4.2) e homogeneizar.

As soluções preparadas contêm, respectivamente, 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml de zinco.

7.3. Leituras

Ver o ponto 7.3 do método 10.4. Preparar o espectrómetro (5) para leituras no comprimento de onda de 213,8 nm.

8. CÁLCULO DOS RESULTADOS

Ver o ponto 8 do método 10.4.

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 se tiver recorrido ao método 10.3, será :

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

em que :

X_s é a concentração da solução para análise (6.2), em g/ml,

X_b é a concentração da solução em branco (7.1) em g/ml,

V é o volume do extracto obtido pelos métodos 10.1 ou 10.2, em ml,

D é o factor de diluição correspondente às diluições efectuadas em 6.2,

M é a massa da toma para análise prevista nos métodos 10.1 ou 10.2, em g.

Cálculo do factor de diluição D : se $(a_1), (a_2), (a_3), \dots, (a_i)$ e (a) forem as sucessivas partes alíquotas e $(v_1), (v_2), (v_3), \dots, (v_i)$ e (100) forem os volumes, em ml, das respectivas diluições, o factor de diluição, D , será :

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