

31995L0008

20.4.1995

ÚRADNÝ VESTNÍK EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV

L 86/41

SMERNICA KOMISIE 95/8/ES**z 10. apríla 1995,****ktorou sa mení a dopĺňa smernica 77/535/EHS o aproximácii zákonov členských štátov, ktoré sa týkajú metód odberu vzoriek a analýzy priemyselných hnojív****(Metódy analýzy stopových prvkov v koncentrácii vyššej než 10 %)**

KOMISIA EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV,

PRIJALA TÚTO SMERNICU:

so zreteľom na Zmluvu o založení Európskeho spoločenstva,

Článok 1

so zreteľom na smernicu Rady 76/116/EHS z 18. decembra 1975 o aproximácii zákonov členských štátov, ktoré sa týkajú priemyselných hnojív ⁽¹⁾, ktorá bola naposledy zmenená a doplnená smernicou Rady 89/530/EHS ⁽²⁾, a na najmä jej článok 9 ods. 2,

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

keďže článok 8a Zmluvy ustanovuje oblasť bez vnútorných hraníc, v rámci ktorej je zabezpečený voľný pohyb tovaru, osôb, služieb a kapitálu;

Tieto metódy sú určené pre priemyselné hnojivá v spoločenstve, na stanovenie každého stopového prvku, ktorého deklarovaný obsah je viac než 10 %.

keďže smernica 89/530/EHS dopĺňa a mení smernicu 76/116/EHS vo vzťahu k stopovým prvkom bóru, kobaltu, meďi, železa, mangánu, molybdénu a zinku v priemyselných hnojivách;

Článok 2

keďže smernica Komisie 77/535/EHS ⁽³⁾, ktorá bola naposledy zmenená a doplnená smernicou 93/1/EHS ⁽⁴⁾, stanovuje úradné kontroly priemyselných hnojív v spoločenstve na účely kontroly dodržiavania požiadaviek, ktoré ukladajú ustanovenia spoločenstva týkajúce sa kvality a zloženia priemyselných hnojív; keďže smernica 77/535/EHS má byť doplnená tak, aby priemyselné hnojivá, na ktoré sa vzťahuje smernica Rady 89/530/EHS, mohli byť taktiež kontrolované;

1. Členské štáty uvedú do účinnosti ustanovenia potrebné na dodržiavanie tejto smernice do 31. decembra 1995. Bezodkladne o tom informujú Komisiu.

Keď členské štáty prijímajú tieto opatrenia, tieto musia obsahovať odkaz na túto smernicu alebo ich musí takýto odkaz sprevádzať v čase ich úradného uverejnenia. Postup pre takýto odkaz prijímajú členské štáty.

2. Členské štáty oznámia Komisii znenie ustanovení vnútroštátnych právnych predpisov, ktoré prijímajú v oblasti, na ktorú sa vzťahuje táto smernica.

keďže, vzhľadom na rozsah a účinky navrhovanej činnosti, sú opatrenia spoločenstva stanovené touto smernicou nielen potrebné, ale taktiež nevyhnutné na dosiahnutie stanovených cieľov, keďže tieto ciele členské štáty nemôžu dosiahnuť individuálne a keďže ich dosiahnutie na úrovni spoločenstva je vlastne stanovené smernicou 76/116/EHS;

Článok 3

Táto smernica nadobúda platnosť tretí deň po jej uverejnení v *Úradnom vestníku Európskych spoločenstiev*.

keďže opatrenia stanovené v tejto smernici sú v súlade so stanoviskom Výboru pre prispôsobenie smerníc na odstránenie technických prekážok obchodu s priemyselnými hnojivami technickému pokroku,

V Bruseli 10. apríla 1995

Za Komisiu

Martin BANGEMANN

člen Komisie

⁽¹⁾ Ú. v. ES L 24, 30.1.1976, str. 21.

⁽²⁾ Ú. v. ES L 281, 30.9.1989, str. 116.

⁽³⁾ Ú. v. ES L 213, 22.8.1977, str. 1.

⁽⁴⁾ Ú. v. ES L 113, 7.5.1993, str. 17.

PRÍLOHA

„Metódy 10:

STOPOVÉ PRVKY V KONCENTRÁCII VYŠŠEJ NEŽ 10 %

Metóda 10.1

EXTRAKCIA CELKOVÉHO OBSAHU STOPOVÝCH PRVKOV

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda definuje postup extrakcie nasledovných stopových prvkov: celkový obsah bóru, celkový obsah kobaltu, celkový obsah medi, celkový obsah železa, celkový obsah mangánu, celkový obsah molybdénu a celkový obsah zinku. Cieľom je vykonať minimálny počet extrakcií, pričom bude vždy, keď je to možné, použitý rovnaký extrakt na stanovenie celkovej úrovne obsahu každého z vyššie uvedených stopových prvkov.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup sa týka priemyselných hnojív v spoločnosti, na ktoré sa vzťahuje smernica 89/530/EHS, ktoré obsahujú jeden, alebo viac z nasledovných stopových prvkov: bór, kobalt, meď, železo, mangán, molybdén a zinok. Je určený na každý stopový prvok, ktorého deklarovaný obsah je viac ako 10 %.

3. PRINCÍP

Rozklad vriacou zriedenou kyselinou chlorovodíkovou.

Poznámka: Extrakcia je empirická a nemusí byť kvantitatívna v závislosti na výrobku, alebo iných zložkách priemyselného hnojiva. Najmä v prípade niektorých oxidov mangánu môže byť extrahované množstvo podstatne menšie než celkový obsah mangánu, ktorý výrobok obsahuje. Je zodpovednosťou výrobcov priemyselného hnojiva zabezpečiť, aby deklarovaný obsah skutočne zodpovedal množstvu extrahovanému za podmienok, ktoré prináležia danej metóde.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl), približne 6 M

Zmiešať objem kyseliny chlorovodíkovej ($\rho = 1,18 \text{ g/ml}$) s vodou v pomere 1: 1.

4.2. Koncentrovaný roztok amoniaku (NH_4OH , $\rho = 0,9 \text{ g/ml}$)

5. PRÍSTROJE

5.1. Elektrická výhrevná platňa s reguláciou teploty.

5.2. pH meter

Poznámka: Ak sa má stanoviť obsah bóru extraktu, nepoužívajte bórokremičité sklo. Keďže metóda zahŕňa var, vhodnejší je teflon, alebo silika. Dôkladne sklo opláchnite, ak bolo umývané detergentami obsahujúcimi boritany.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1 (Smernica 77/535/EHS).

7. POSTUP

7.1. Skúšobná vzorka

V závislosti na deklarovanom obsahu prvku vo výrobku sa naváži 1 alebo 2 g priemyselného hnojiva s presnosťou na 1 mg. Nasledovná tabuľka sa použije na získanie finálneho roztoku, ktorý musí byť po vhodnom zriedení v meracom rozsahu pre každú metódu.

Deklarovaný obsah stopového prvku v priemyselnom hnojive (%)	> 10 < 25	≥ 25
Hmotnosť skúšobnej vzorky (g)	2	1
Hmotnosť prvku vo vzorke (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Objem extraktu V (ml)	500	500
Koncentrácia prvku v extrakte (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Vzorka sa dá do kadičky s objemom 250 ml.

7.2 Príprava roztoku

Ak je to potrebné, vzorka sa navlhčí troškou vody, pridá sa opatrne 10 ml zriedenej kyseliny chlorovodíkovej (4.1) na 1 gram priemyselného hnojiva, v malých množstvách, potom sa pridá približne 50 ml vody. Kadička sa prikryje hodinovým sklíčkom a obsah sa premieša.. Uvedie sa do varu na elektrickej výhrevnej platni a varí sa 30 minút. Nechá sa za občasného premiešania vychladnúť. Potom sa obsah kvantitatívne prenesie do 500 ml odmernej banky. Objem sa doplní vodou a dôkladne premieša. Prefiltruje sa cez suchý filter do suchej nádoby. Prvý podiel sa vyleje. Extrakt musí byť dokonale číry.

Odporúča sa, aby sa stanovenie uskutočnilo bezodkladne z alikvótnych častí číreho filtrátu, v opačnom prípade majú byť nádoby opatrené zátkou.

Poznámka: Extrakty, v ktorých má byť stanovený obsah bóru.

Upravte pH od 4 do 6 pomocou koncentrovaného roztoku amoniaku (4.2).

8. STANOVENIE

Stanovenie každého stopového prvku sa má uskutočniť z alikvótnych častí uvedených v metóde pre každý jednotlivý stopový prvok.

Metódy 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 a 10.10 nemôžu byť použité na stanovenie prvkov prítomných v chelátovej forme alebo vo forme komplexov.. V takýchto prípadoch musí byť pred stanovením použitá metóda 10.3.

V prípade stanovení pomocou AAS (metódy 10.8 a 10.11) nemusí byť takáto úprava potrebná.

Metóda 10.2

EXTRAKCIA STOPOVÝCH PRVKOV ROZPUSTNÝCH VO VODE

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda definuje postup extrakcie vo vode rozpustných foriem nasledovných stopových prvkov: bóru, kobaltu, medi, železa, mangánu, molybdénu a zinku. Cieľom je vykonať minimálny počet extrakcií, pričom bude vždy, keď je to možné, použitý rovnaký extrakt pre stanovenie celkovej úrovne obsahu každého z vyššie uvedených stopových prvkov.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup sa týka priemyselných hnojív v spoločensve, na ktoré sa vzťahuje smernica 89/530/EHS, ktoré obsahujú jeden alebo viac z nasledovných stopových prvkov: bór, kobalt, meď, železo, mangán, molybdén a zinok. Je určený na každý stopový prvok, ktorého deklarovaný obsah je viac ako 10 %.

3. PRINCÍP

Stopové prvky sú extrahované pretrepávaním priemyselného hnojiva vo vode pri teplote $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Poznámka: Extrakcia je empirická a môže a nemusí byť kvantitatívna.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl), približne 6 M

Zmiešať objem kyseliny chlorovodíkovej ($\rho = 1,18 \text{ g/ml}$) s vodou v pomere 1: 1.

5. PRÍSTROJE

5.1 Rotačná trepačka s výkonom 35 až 40 ot/min.

Poznámka: Ak sa má stanoviť obsah bóru extraktu, nepoužívajte bórokremičité sklo. Vhodnejší je teflon, alebo silika. Dôkladne sklo opláchnite, ak bolo umývané detergentami obsahujúcimi boritany.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1 (smernica 77/535/EHS).

7. POSTUP

7.1. Skúšobná vzorka

V závislosti na deklarovanom obsahu prvku vo výrobku sa naváži 1 alebo 2 g priemyselného hnojiva. Nasledovná tabuľka sa použije na získanie finálneho roztoku, ktorý musí byť po vhodnom zriedení v meracom rozsahu pre každú metódu. Vzorky by mali byť navážené s presnosťou na 1 mg.

Deklarovaný obsah stopového prvku v priemyselnom hnojive (%)	> 10 < 25	≥ 25
Hmotnosť skúšobnej vzorky (g)	2	1
Hmotnosť prvku v skúšobnej vzorke (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Objem extraktu V (ml)	500	500
Koncentrácia prvku v extrakte (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Vzorka sa dá do Erlenmayerovej banky s objemom 500 ml.

7.2 Príprava roztoku

Pridá sa približne 400 ml vody.

Banka sa dobre zazátkuje. Silne sa pretrepe ručne s cieľom rozptýlenia vzorky, a potom sa banka vloží do trepačky a pretrepáva sa počas 30 minút.

Objem sa doplní vodou a obsah sa dôkladne premieša.

7.3 Príprava skúšobného roztoku

Ihneď sa prefiltruje do čistej, suchej banky. Banka sa zazátkuje. Stanovenie sa vykoná ihneď po prefiltrovaní.

Poznámka: Ak sa filtrát postupne zakalí, urobí sa ďalší extrakt podľa bodov 7.1 a 7.2 do banky s objemom V_e . Prefiltruje sa do odmernej banky s objemom W , ktorá bola predtým vysušená, a pridalo sa do nej 5 ml zriedenej kyseliny chlorovodíkovej (4.1). Filtrácia sa ukončí presne v okamihu dosiahnutia kalibračnej značky. Dôkladne sa premieša:

Za týchto podmienok je hodnota V vyjadrená vzťahom:

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

Zriedenia vo vyjadrení výsledkov závisia na tejto hodnote V .

8. STANOVENIE

Stanovenie každého stopového prvku sa uskutoční z alikvótnych častí uvedených v metóde pre každý jednotlivý stopový prvok.

Metódy 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 a 10.10 nemôžu byť použité na stanovenie prvkov prítomných v chelátovej forme alebo vo forme komplexov. V takýchto prípadoch musí byť pred stanovením použitá metóda 10.3.

V prípade stanovení pomocou AAS (metódy 10.8 a 10.11) nemusí byť takáto úprava potrebná.

Metóda 10.3

ODSTRAŇOVANIE ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN Z EXTRAKTOV PRIEMYSELNÉHO HNOJIVA

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda definuje postup odstraňovania organických zlúčenín z extraktov priemyselného hnojiva.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup je určený na analýzu vzoriek priemyselných hnojív extrahovaných podľa metód 10.1 a 10.2, pre ktoré smernica 89/530/EHS požaduje deklarovanie celkového obsahu prvku a/alebo prvku rozpustného vo vode.

Poznámka: Prítomnosť malých množstiev organických látok spravidla nemá vplyv na stanovenia pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.

3. PRINCÍP

Organické zlúčeniny v alikvótnej časti extraktu sú oxidované peroxidom vodíka.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl), približne 0,5 M

Zmiešať objem kyseliny chlorovodíkovej ($\rho = 1,18$ g/ml) s vodou v pomere 1: 20.

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

5. PRÍSTROJE

Elektrická výhrevná platňa s reguláciou teploty.

6. POSTUP

25 ml roztoku extraktu získaného metódou 10.1, alebo metódou 10.2 sa preleje do 100 ml kadičky. V prípade metódy 10.2 sa pridá 5 ml zriedeného roztoku kyseliny chlorovodíkovej (4.1). Potom sa pridá 5 ml roztoku peroxidu vodíka (4.2). Prikryje sa hodinovým sklíčkom. Oxidácia prebieha pri izbovej teplote približne jednu hodinu, potom sa postupne uvedie do varu a varí sa ešte polhodinu. V prípade potreby sa pridá do roztoku po vychladnutí ďalších

5 ml peroxidu vodíka. Potom sa varom odstráni nadbytočný peroxid vodíka. Nechá sa vychladnúť a kvantitatívne sa preniesie do 50 ml odmernej banky a doplní sa po rysku vodou. V prípade potreby sa prefiltruje.

Toto zriedenie sa má zohľadniť pri odbere alikvótnych častí a výpočte percenta stopového prvku vo výrobku.

Metóda 10.4

STANOVENIE STOPOVÝCH PRVKOV V EXTRAKTOCH PRIEMYSELNÉHO HNOJIVA POMOCOU ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE

(VŠEOBECNÝ POSTUP)

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje všeobecný postup pre stanovenie obsahu železa a zinku v extraktoch z priemyselného hnojiva pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup je určený na analýzu vzoriek priemyselných hnojív extrahovaných pomocou metód 10.1 a 10.2, pre ktoré smernica 89/530/EHS požaduje deklarovanie celkového železa, alebo zinku a/alebo železa, alebo zinku rozpustného vo vode. Úpravy tohto postupu pre rôzne stopové prvky sú podrobne uvedené v metódach definovaných špecificky pre každý prvok.

Poznámka: Vo väčšine prípadov prítomnosť malých množstiev organických látok spravidla nemá vplyv na stanovenia pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.

3. PRINCÍP

Potom ako bol extrakt v prípade potreby upravený s cieľom redukcie alebo odstránenia rušivých chemických látok, je zriedený tak, aby jeho koncentrácia bola v optimálnom rozsahu spektrometra pri vlnovej dĺžke zodpovedajúcej stopovému prvku, ktorý sa má stanoviť.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl), približne 6 M

Zmiešať objem kyseliny chlorovodíkovej ($\rho = 1,18 \text{ g/ml}$) s vodou v pomere 1: 1.

4.2. Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl), približne 0,5 M

Zmiešať objem kyseliny chlorovodíkovej ($\rho = 1,18 \text{ g/ml}$) s vodou v pomere 1: 20.

4.3. Roztoky soli lantánu (10g La na 1 liter)

Tento reagent sa používa na stanovenie železa a zinku. Možno ho pripraviť buď:

a) z oxidu lantánitého rozpusteného v kyseline chlorovodíkovej (4.1). 11,73 g oxidu lantánitého (La_2O_3) sa dá do kadičky, pridá sa 150 mililitrov vody. Kvantitatívne sa obsah preniesie do odmernej banky s objemom 1 l, pridá sa 120 ml 6M kyseliny chlorovodíkovej (4.1). Nechá sa rozpustiť a potom sa doplní do 1 litra vodou po rysku a dôkladne sa premieša. Tento roztok je približne 0,5 M v kyseline chlorovodíkovej; alebo

b) z roztokov chloridu, síranu, alebo dusičnanu lantánitého.

Rozpustí sa 26,7 g heptahydrátu chloridu lantánitého ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) alebo 31,2 g hexahydrátu dusičnanu lantánitého ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) alebo nonahydrátu síranu lantánitého ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) v 150 ml vody, potom sa pridá 85 ml 6M kyseliny chlorovodíkovej (4.1). Nechá sa rozpustiť, a potom sa doplní do 1 litra vodou. Dôkladne sa premieša. Tento roztok je približne 0,5 M v kyseline chlorovodíkovej.

4.4. Kalibračné roztoky

Na prípravu týchto roztokov pozri jednotlivé metódy stanovenia každého stopového prvku.

5. PRÍSTROJE

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

Analytik musí dodržiavať pokyny výrobcu a byť oboznámený s prístrojom. Prístroj musí umožňovať korekciu pozadia, aby ju bolo možné v prípade potreby použiť (napr. Zn). Plyny, ktoré majú byť použité, sú vzduch a acetylén.

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1 Príprava extraktov obsahujúcich prvky, ktoré majú byť stanovené

Pozri metódu 10.1 a/alebo 10.2 a, v prípade potreby 10.3.

6.2 Úprava skúšobného roztoku

Alikvótna časť extraktu získaného metódou 10.1, 10.2 alebo 10.3 sa riedi s vodou a/alebo kyselinou chlorovodíkovou (4.1) alebo (4.2) tak, aby sa v konečnom roztoku pre meranie získala taká koncentrácia prvku, ktorý má byť stanovený, aká je vhodná pre použitý kalibračný rozsah (7.2) a koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej najmenej 0,5 M a najviac 2,5 M. Táto činnosť si môže vyžadovať jedno alebo viac postupných zriedení.

Konečný roztok sa získa prenesením alikvótnej časti zriedeného extraktu do 100 ml odmernej banky. Nech je objem tejto alikvótnej časti a ml. Pridá sa 10 ml roztoku soli lantánu (4.3). Doplní sa objem roztokom 0,5 M kyseliny chlorovodíkovej (4.2) a dôkladne sa premieša. Nech je D riediaci faktor.

7. POSTUP

7.1 Príprava slepého roztoku

Prípraví sa slepý roztok zopakovaním celého postupu od extrakcie, pričom sa vynechá len skúšobná vzorka priemyselného hnojiva.

7.2 Príprava kalibračných roztokov

Z pracovného kalibračného roztoku pripraveného metódou uvedenou pre každý jednotlivý stopový prvok, sa pripraví v 100 ml odmerných bankách séria najmenej piatich kalibračných roztokov zvyšujúcej sa koncentrácie v rámci optimálneho meracieho rozsahu spektrometra. V prípade potreby sa prispôbi koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej, aby bola čo najbližšie koncentrácii zriedeného skúšobného roztoku (6.2). Pri stanovení železa alebo zinku sa pridá 10 ml rovnakého roztoku soli lantánu (4.3), aký sa používa v (6.2). Objem sa doplní roztokom 0,5 M kyseliny chlorovodíkovej (4.2) a dôkladne sa premieša.

7.3 Stanovenie

Prípraví sa spektrometer (5) pre stanovenie a prispôbi sa vlnová dĺžka k dĺžke udanej v metóde pre príslušný individuálny stopový prvok.

Nastreknú sa trikrát po sebe kalibračné roztoky (7.2), skúšobný roztok (6.2) a slepý roztok (7.1), pričom sa zaznamená každý výsledok a medzi jednotlivými nástrekmí sa prístroj prepláchnie destilovanou vodou.

Zostrojí sa kalibračná krivka vynesiením hodnôt priemerných údajov spektrometra pre každý kalibračný roztok (7.2) v závislosti na koncentrácii prvku, vyjadrenú v $\mu\text{g/ml}$.

Z tejto krivky sa stanoví koncentrácia príslušného stopového prvku v skúšobnom roztoku X_s , (6.2) a v slepom roztoku X_b (7.1), pričom budú tieto koncentrácie vyjadrené v $\mu\text{g/ml}$.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Percento stopového prvku (E) v priemyselnom hnojive je dané vzťahom:

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

Ak bola použitá metóda 10.3:

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

kde:

E je stanovené množstvo stopového prvku v priemyselnom hnojive, vyjadrené v percentách;

X_s je koncentrácia v skúšobnom roztoku vzorky (6.2), v $\mu\text{g/ml}$;

X_b je koncentrácia v slepom roztoku (6.2), v $\mu\text{g/ml}$;

V je objem extraktu získaného metódou 10.1, alebo 10.2, v ml;

D je faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému v (6.2);

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odoberatej v súlade s metódou 10.1, alebo 10.2, v gramoch.

Výpočet riediaceho faktoru D :

Ak (a_1) , (a_2) , (a_3) , (a_i) a a sú alikvótné časti a (v_1) , (v_2) , (v_3) , (v_i) , a (100) sú objemy v ml zodpovedajúce ich príslušným zriedeniam, riediaci faktor D sa vypočíta:

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

Metóda 10.5

STANOVENIE BÓRU V EXTRAKTOCH PRIEMYSELNÉHO HNOJIVA ACIDIMETRICKOU TITRÁCIOU

1. ROZSAH METÓDY

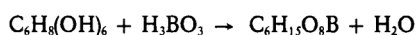
Tento dokument definuje postup stanovenia obsahu bóru v extraktoch z priemyselného hnojiva.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup je určený na extrakty zo vzoriek priemyselných hnojív získané metódou 10.1 alebo 10.2, pre ktoré smernica 89/530/EHS požaduje deklarovanie celkového obsahu bóru a/alebo bóru rozpustného vo vode.

3. PRINCÍP

Reakciou boritanu s manitolom vzniká manitoboritý komplex:



Komplex sa upravuje roztokom hydroxidu sodného na pH 6,3 titráciou.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Indikátorový roztok metylovej červene

Rozpustí sa 0,1 g metylovej červene ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) v 50 ml etanolu (95 % v 100 ml odmernej banke). Doplní sa objem do 100 ml vodou. Dôkladne sa premieša.

4.2. Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 0,5 M

Zmiešať objem kyseliny chlorovodíkovej ($\rho = 1,18$ g/ml) s vodou v pomere 1: 20.

4.3. Roztok hydroxidu sodného, približne 0,5 M

Musí byť zbavený oxidu uhličitého. Rozpustí sa 20 g hydroxidu sodného (NaOH) vo forme peliet v 1 litrovej odmernej banke, ktorá obsahuje približne 800 ml prevarenej vody. Po vychladnutí roztoku sa doplní do 1 000 ml prevarenou vodou a dôkladne sa premieša.

4.4. Štandardný roztok hydroxidu sodného, približne 0,025 M

Musí byť zbavený oxidu uhličitého. Pripraví sa 20-násobným riedením 0,5 M roztoku hydroxidu sodného (4.3) prevarenou vodou a dôkladne sa premieša. Má byť stanovená hodnota roztoku vyjadrená vo forme bóru (B) (pozri odsek 9).

4.5. Kalibračný roztok bóru (100 μ g/ml B)

Rozpustí sa 0,5719 g kyseliny boritej (H_3BO_3), odváženej s presnosťou na 0,1 mg, vo vode v 1 000 ml odmernej banke. Doplní sa objem vodou a dôkladne sa premieša. Preleje sa do plastovej fľaše na uskladnenie v chladničke.

4.6. Prášok D-manitol ($C_6H_{14}O_6$)

4.7. Chlorid sodný (NaCl)

5. PRÍSTROJE

5.1. pH meter so sklenenou elektródou

5.2. Magnetické miešadlo

5.3. 400 ml kadička s teflonovou tyčou

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1. Príprava roztoku bóru

Pozri metódy 10.1, 10.2 a v prípade potreby 10.3.

7. POSTUP

7.1. Skúška

Preleje sa do 400 ml kadičky (5.3) alikvóta a) extraktu (6.1) obsahujúceho od 2 do 4 mg B. Pridá sa 150 ml vody.

Pridá sa niekoľko kvapiek indikátorového roztoku metylovej červene (4.1).

V prípade extrakcie metódou 10.2 sa roztok okyslí pridaním 0,5 M kyseliny chlorovodíkovej (4.2), potom sa pridá ďalších 0,5 ml 0,5 M kyseliny chlorovodíkovej (4.2).

Po pridaní 3 g chloridu sodného (4.7) sa roztok uvedie do varu s cieľom odstránenia oxidu uhličitého. Nechá sa vychladnúť. Kadička sa umiestni na magnetické miešadlo (5.2) a elektródy sa vložia do vopred kalibrovaného pH metra (5.1).

Upraví sa presne na hodnotu pH 6,3, najskôr 0,5 M roztokom hydroxidu sodného (4.3), a potom roztokom 0,025 M (4.4).

Pridá sa 20g D-manitolu (4.6), úplne sa rozpustí a dôkladne sa premieša. Titruje sa 0,025 M roztokom hydroxidu sodného (4.4) na pH 6,3 (aspoň 1 minútová stabilita). Nech je x_1 požadovaný objem.

8. SLEPÝ ROZTOK

Opakovaním celého postupu od prípravy roztoku sa pripraví slepý roztok, pričom sa vynechá len priemyselné hnojivo. Nech x_0 je požadovaný objem.

9. HODNOTA BÓRU (B) Z ROZTOKU HYDROXIDU SODNÉHO (4.4)

Pipetuje sa 20 ml (2,0 mg B) kalibračného roztoku (4.5), do 400 ml kadičky a pridá sa niekoľko kvapiek indikátorového roztoku metylovej červene (4.1). Pridajú sa 3g chloridu sodného (4.7) a roztok kyseliny chlorovodíkovej (4.2), až kým sa nezmení indikátorový roztok (4.1).

Doplní sa objem približne do 150 ml a postupne sa uvedie do varu s cieľom odstránenia oxidu uhličitého. Nechá sa vychladnúť. Kadička sa umiestni na magnetické miešadlo (5.2) a vložia sa elektródy do vopred kalibrovaného pH metra (5.1). Upraví sa presne na hodnotu pH 6,3, najskôr 0,5 M roztokom hydroxidu sodného (4.3), a potom roztokom 0,025 M (4.4).

Pridá sa 20 g D-manitolu (4.6), úplne sa rozpustí a dôkladne sa premieša. Titruje sa 0,025 M roztokom hydroxidu sodného (4.4) na pH 6,3 (aspoň 1 minútová stabilita). Nech je V_1 požadovaný objem.

Rovnakým spôsobom sa pripraví slepý roztok, pričom kalibračný roztok sa nahradí 20 ml vody. Nech je V_0 požadovaný objem.

Hodnota bóru (F) v mg/ml štandardného roztoku NaOH (4.4) je nasledovná:

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

1 ml roztoku hydroxidu sodného, presne 0,025 M, zodpovedá 0,27025 mg B.

10. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Percento bóru v priemyselnom hnojive je dané vzťahom:

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

kde:

B (%) je percento bóru v priemyselnom hnojive;

X_1 je objem 0,025 M roztoku hydroxidu sodného (4.4) v ml;

X_0 je objem slepého roztoku v ml;

F je hodnota bóru (B) v mg/ml z 0,025 M roztoku hydroxidu sodného (4.4);

V je objem v ml, roztoku extraktu získaného v súlade s metódou 10.1, alebo 10.2;

a je objem v ml, alikvóty (7.1) odobratej z roztoku extraktu (6.1);

M je hmotnosť skúšobnej vzorky v gramoch, odobratej v súlade s metódou 10.1 alebo 10.2.

Metóda 10.6

STANOVENIE KOBALTU V EXTRAKTOCH PRIEMYSelnÉHO HNOJIVA GRAVIMETRICKOU METÓDOU POMOCOU 1-NITRÓZO-2-NAFTOLU

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup pre stanovenie kobaltu v extraktoch z priemyselného hnojiva.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup je určený na extrakty zo vzoriek priemyselných hnojív získané metódou 10.1 alebo 10.2, pre ktoré smernica 89/530/EHS požaduje deklarovanie obsahu kobaltu.

3. PRINCÍP

Kobalt III sa zlučuje s 1-nitrózo-2-naftolom, čím vzniká červená zrazenina Co (C₁₀H₆ONO)₃, 2H₂O. Kobalt sa po prevedení do oxidačného stupňa III vylúči zrážaním roztokom 1-nitrózo-2-naftolu v prostredí kyseliny octovej. Zrazenina sa po prefiltrovaní premyje a vysuší do konštantnej hmotnosti a potom sa odváži vo forme Co (C₁₀H₆ONO)₃, 2H₂O.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Roztok peroxidu vodíka (H₂O₂ ρ = 1,11 g/ml), 30 %

4.2. Roztok hydroxidu sodného, približne 2 M

Rozpustí sa 8 g hydroxidu sodného vo forme peliet v 100 ml vody.

4.3. Zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 6M

Zmiešať objem kyseliny chlorovodíkovej (ρ = 1,18 g/ml) s vodou v pomere 1: 1.

4.4. Kyselina octová (99,7 % CH₃CO₂H) (ρ = 1,05 g/ml)

4.5. Roztok kyseliny octovej (1:2), približne 6 M

Zmiešať jeden diel objemu kyseliny octovej (4.4) s dvomi dielmi objemu vody.

4.6. Roztok 1-nitrózo-2-naftolu v 100 ml kyseliny octovej (4.4). Pridá sa 100 ml vlažnej vody. Dôkladne sa premieša. Ihneď sa prefiltruje. Získaný roztok musí byť použitý ihneď.

5. PRÍSTROJE

5.1. Filtračný téglík P 16/ISO 4793, pórovitosť 4, objem 30 alebo 50 ml

5.2. Sušiareň pri teplote 130 ± 2 °C

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1. Príprava roztoku kobaltu

Pozri metódy 10.1, alebo 10.2.

6.2. Príprava roztoku na analýzu

Naleje sa alikvóta extraktu obsahujúca najviac 20 mg Co do 400 ml kadičky. Ak bol extrakt získaný podľa metódy 10.2, okyslí sa pridaním piatich kvapiek kyseliny chlorovodíkovej (4.3). Pridá sa približne 10 ml roztoku peroxidu vodíka (4.1). Nechá sa pôsobiť počas 15 minút, potom sa doplní približne do 100 ml vodou. Kadička sa prikryje hodinovým sklíčkom. Roztok sa uvedie do varu a nechá sa variť približne 10 minút. Nechá sa vychladnúť.

Pridáva sa po kvapkách roztok hydroxidu sodného (4.2), až kým sa nevyzráža čierny hydroxid kobaltnatý.

7. POSTUP

Pridá sa 10 ml kyseliny octovej (4.4) a doplní sa roztok vodou približne do 200 ml. Uvedie sa do varu. Byretou sa po jednej kvapke pridáva 20 ml roztoku 1-nitrózo-2-naftolu (4.6) za neustáleho miešania. Nakoniec sa intenzívne premieša, aby sa vytvorila zrazenina.

Prefiltruje sa cez vopred odvážený filtračný téglík (5.1), pričom sa dbá na to, aby sa téglík neupchal, tak aby bola počas celého filtračného procesu kvapalina nad zrazeninou.

Kadička sa prepláchne zriedenou kyselinou octovou (4.5), aby sa z nej odstránila celá zrazenina, zrazenina sa premyje na filtri zriedenou kyselinou octovou (4.5), a potom trikrát horúcou vodou.

Suší sa v sušiareni (5.2) pri teplote 130 ± 2 °C až do dosiahnutia konštantnej hmotnosti.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

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

Percento kobaltu (Co) v hnojive je dané:

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

kde:

X je hmotnosť zrazeniny v mg;

V je objem roztoku extraktu získaného v súlade s metódou 10.1 alebo metódou 10.2; v ml

a je objem alikvóty odobratej z posledného zriedenia; v ml

D je faktor riedenia tejto alikvóty;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky v g.

Metóda 10.7

STANOVENIE MEDI V EXTRAKTOCH PRIEMYSELNÉHO HNOJIVA TITRAČNOU METÓDOU

1. ROZSAH METÓDY

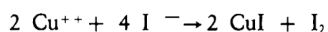
Tento dokument definuje postup pre stanovenie medi v extraktoch z priemyselného hnojiva.

2. OBLASŤ POUŽITIA

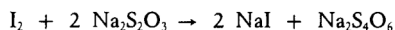
Tento postup je určený na extrakty zo vzoriek priemyselných hnojív získané metódou 10.1 alebo 10.2, pre ktoré smernica 89/530/EHS požaduje deklarovanie obsahu medi.

3. PRINCÍP

Ióny medi sa redukujú v kyslom prostredí s jodidom draselným:



Takto uvoľnený jód sa titruje štandardným roztokom tiosíranu sodného za prítomnosti škrobu ako indikátora v súlade s:



4. CHEMIKÁLIE

4.1. Kyselina dusičná (HNO_3 , $\rho = 1,40$ g/ml)

4.2. Močovina [$(NH_2)_2$, C = 0]

4.3. Roztok bifluoridu amónneho (NH_4HF_2) 10 % w/v

Roztok sa uchováva v plastovej nádobe.

4.4. Roztok hydroxidu amónneho (1 + 1)

Zmieša sa 1 diel objemu amoniaku (NH_4OH , $\rho = 0,9$ g/ml) s jedným dielom vody.

4.5. Štandardný roztok tiosíranu sodného

7,812 g pentahydrátu tiosíranu sodného ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) sa rozpustí vo vode v odmernej banke s objemom 1 l. Tento roztok musí byť pripravený tak, že 1 ml = 2 mg Cu. Pridá sa niekoľko kvapiek chloroformu s cieľom stabilizácie. Roztok musí byť uschovaný v sklenenej nádobe a chránený pred priamym svetlom.

4.6. Jodid draselný (KI)

4.7. Roztok (25 % w/v) tiokyanatanu draselného (KSCN)

Tento roztok sa uchováva v plastovej fľaši.

4.8. Roztok škrobu (približne 0,5 %)

2,5 g škrobu sa dá do 600 ml kadičky. Pridá sa približne 500 ml vody. Varí sa za stáleho miešania. Nechá sa vychladnúť na teplotu okolia. Roztok možno uchovávať krátku dobu. Túto možno predĺžiť pridaním 10 mg jodidu ortuťnatého.

5. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

Príprava roztoku medi

Pozri metódy 10.1 a 10.2

6. POSTUP

6.1. Príprava roztoku na titráciu

Alikvótna časť roztoku obsahujúceho najmenej 20-40 mg Cu sa naleje do 500 ml Erlenmeyerovej banky.

Krátkym varom sa odstráni nadbytočný kyslík. Doplní sa objem približne do 100 ml vodou. Pridá sa 5 ml kyseliny dusičnej (4.1), uvedie sa do varu a nechá sa variť približne pol minúty.

Presunie sa Erlenmeyerova banka z ohrevu, pridajú sa približne 3 g močoviny (4.2) a uvedie sa opätovne do varu približne na pol minúty.

Odstráni sa z ohrevu a pridá sa 200 ml studenej vody. V prípade potreby sa nechá obsah Erlenmeyerovej banky vychladnúť na teplotu okolia.

Postupne sa pridáva roztok hydroxidu amónneho (4.4), až kým roztok nezmodrie, potom sa pridá sa ešte 1 ml navyše.

Pridá sa 50 ml roztoku bifluoridu amónneho (4.3) a premieša sa.

Pridá sa 10 g jodidu draselného (4.6) a rozpustí sa.

6.2. Titrácia roztoku

Erlenmeyerova banka sa umiestni na magnetické miešadlo. Miešadlo sa nastaví na želanú rýchlosť.

Byretou sa pridá štandardný roztok tiosíranu sodného (

Pridá sa 10 ml roztoku škrobu (4.8).

Pokračuje sa v titrácii roztokom tiosíranu sodného (4.5), až kým takmer nezmizne purpurová farba.

Pridá sa 20 ml roztoku tiokyanatanu draselného (4.7) a pokračuje sa v titrácii, až kým úplne nezmizne fialovomodrá farba.

Zaznamenaná sa použitý objem roztoku tiosíranu.

7. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

1 ml štandardného roztoku tiosíranu sodného (4.5) zodpovedá 2 mg Cu.

Percento medi v priemyselnom hnojive sa vypočíta:

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

kde:

X je objem použitého roztoku tiosíranu sodného v ml;

V je objem roztoku extraktu v súlade s metódami 10.1 a 10.2, v ml;

a je objem alikvótnej časti v ml;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky upravenej v súlade s metódami 10.1 a 10.2, v g.

Metóda 10.8

STANOVENIE ŽELEZA V EXTRAKTOCH PRIEMYSELNÉHO HNOJIVA POMOCOU ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda opisuje postup stanovenia železa v extraktoch z priemyselného hnojiva.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup je určený na extrakty zo vzoriek priemyselných hnojív získané metódou 10.1 a 10.2, pre ktoré smernica 89/530/EHS požaduje deklarovanie celkového obsahu železa a/alebo železa rozpustného vo vode.

3. PRINCÍP

Po vhodnej úprave a rozriedení extraktu sa obsah železa stanoví atómovou absorpčnou spektrometriou.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 6 M

Pozri metódu 10.4, (4.1).

4.2. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 0,5 M

Pozri metódu 10.4, (4.2).

4.3. Roztok peroxidu vodíka (30 % H₂O₂, ρ = 1,11 g/ml), bez stopových prvkov

- 4.4. Roztoky soli lantánu (10g La na 1 liter)
Pozri metódu 10.4, (4.3).
- 4.5. Kalibračný roztok železa
- 4.5.1 Základný roztok železa (1 000 µg/ml)
Do 500 ml banky sa odváži s presnosťou na 0,1 mg 1 g drôtu z čistého železa, pridá sa 200 ml 6 M kyseliny chlorovodíkovej (4.1) a 15 ml roztoku peroxidu vodíka (4.3). Ohrieva sa na výhrevnej na platni, až kým sa železo úplne nerozpustí. Po vychladnutí sa kvantitatívne preniesie do 1 000 ml odmernej banky. Doplní sa objem vodou po rysku a dôkladne sa premieša.
- 4.5.2 Pracovný roztok železa (100 µg/ml)
Preleje sa 20 ml základného roztoku (4.5.1) do 200 ml odmernej banky. Doplní sa objem roztokom 0,5 M kyseliny chlorovodíkovej (4.2) a dôkladne sa premieša.
5. PRÍSTROJE
Atómový absorpčný spektrometer: pozri metódu 10.4, (5). Prístroj musí byť vybavený zdrojom žiarenia charakteristického pre železo (248,3 nm).
6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU
- 6.1. Roztok extraktu železa
Pozri metódy 10.1 a/alebo 10.2 a v prípade potreby 10.3.
- 6.2. Príprava skúšobného roztoku
Pozri metódu 10.4, (6.2). Skúšobný roztok musí obsahovať 10 % (v/v) roztoku soli lantánu.
7. POSTUP
- 7.1. Príprava slepého roztoku
Pozri metódu 10.4, (7.1). Skúšobný roztok musí obsahovať 10 % (v/v) roztoku soli lantánu použitého v 6.2.
- 7.2. Príprava kalibračných roztokov
Pozri metódu 10.4, (7.2).
Pre optimálny interval 0 až 10 µg/ml železa sa pipetuje 0, 2, 4, 6, 8 a 10 ml pracovného roztoku (4.5.2) do série 100 ml odmerných bánk. V prípade potreby sa koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej upraví podľa možnosti čo najviac koncentracii skúšobného roztoku. Pridá sa 10 ml roztoku soli lantánu použitého v 6.2. Doplní sa objem 0,5 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej (4.2) a dôkladne sa premieša. Tieto roztoky obsahujú 0, 2, 4, 6, 8 a 10 µg/ml železa.
- 7.3. Stanovenie
Pozri metódu 10.4, (7.3). Spektrometer sa pripraví (5) na meranie pri vlnovej dĺžke 248,3 nm.
8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV
Pozri metódu 10.4, (8).
Percento železa v priemyselnom hnojive je dané vzťahom:
- $$\text{Fe (\%)} = [(X_s - X_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$
- Ak je použitá metóda 10.3:
- $$\text{Fe (\%)} = [(X_s - X_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$
- kde:
- Fe je množstvo železa vyjadrené vo forme percenta priemyselného hnojiva;
- X_s je koncentrácia skúšobného roztoku (6.2) v µg/ml;
- X_b je koncentrácia slepého roztoku (7.1) v µg/ml;
- V je objem extraktu získaného v súlade s metódou 10.1, alebo 10.2, v ml;
- D je riediaci faktor realizovaný v 6.2;
- M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobratej v súlade s metódou 10.1 alebo 10.2, v gramoch.
- Výpočet riediaceho faktora D: ak $(a_1), (a_2), (a_3), \dots, (a_i)$ a a sú alikvótné časti a $(v_1), (v_2), (v_3), \dots, (v_i)$, a (100) sú objemy v ml zodpovedajúce ich príslušným zriedeniam, riediaci faktor D sa vypočíta podľa:
- $$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

Metóda 10.9

STANOVENIE MANGÁNU V EXTRAKTOCH PRIEMYSELNÉHO HNOJIVA TITRÁCIOU

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda opisuje postup pre stanovenie mangánu v extraktoch z priemyselného hnojiva.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup je určený na extrakty zo vzoriek priemyselných hnojív získané metódami 10.1 a 10.2, pre ktoré smernica 89/530/EHS požaduje deklarovanie obsahu mangánu.

3. PRINCÍP

Ak sú v extrakte prítomné ióny chloridu, tieto sú odstránené varom extraktu s kyselinou sírovou. Mangán je oxidovaný bizmutičnanom sodným v prostredí kyseliny dusičnej. Vytvorený manganistan je redukovaný nadbytočným sýranom železnatým. Tento nadbytok je titrovaný roztokom manganistanu draselného.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Koncentrovaná kyselina sírová (H_2SO_4 , $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$)

4.2. Kyselina sírová, približne 9 M

Opatrne zmiešajte 1 diel objemu koncentrovanej kyseliny sírovej (4.1) s 1 dielom objemu vody.

4.3. Kyselina dusičná, 6 M

Zmiešajte 3 diely objemu kyseliny dusičnej (HNO_3 , $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$) so 4 dielmi objemu vody.

4.4. Kyselina dusičná, 0,3 M

Zmiešajte 1 diel objemu 6 M kyseliny dusičnej s 19 dielmi objemu vody.

4.5. Bizmutičnan sodný (NaBiO_3) (85 %)

4.6. Kieselguhr

4.7. Kyselina ortofosforečná, 15 M (H_3PO_4 , $\rho = 1,71 \text{ g/ml}$)

4.8. Roztok síranu železnatého, 0,15 M

Rozpustí sa 41,6 g heptahydrátu síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) v odmernej banke s objemom 1 l. Pridá sa 25 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.1) a 25 ml kyseliny fosforečnej (4.7). Doplní sa do 1 000 ml. Premieša sa.

4.9. Roztok manganistanu draselného, 0,020 M

Odváži sa 3,160 g manganistanu draselného (KMnO_4) s presnosťou na 0,1 mg. Rozpustí sa a doplní do 1 000 ml vodou.

4.10. Roztok dusičnanu strieborného, 0,1 M

Rozpustí sa 1,7 g dusičnanu strieborného (AgNO_3) vo vode a doplní sa do 100 ml.

5. PRÍSTROJE

5.1. Filtračný téglík P 16/ISO 4793, pórovitosť 4, objem 50 ml, upevnený na 500 ml filtračnej banke.

5.2. Magnetické miešadlo

6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU

6.1. Roztok extraktu mangánu

Pozri metódy 10.1 a 10.2. Ak nie je známe, či sú prítomné ióny chloridu, vykoná sa test roztoku pomocou jednej kvapky roztoku dusičnanu strieborného (4.10).

6.2. Ak nie sú prítomné ióny chloridu, preleje sa alikvóta extraktu obsahujúca 10 až 20 mg mangánu do vysokej 400 ml kadičky. Objem sa upraví na 25 ml buď odparením alebo doplnením vody. Pridajú sa 2 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.1).

6.3. Ak sú prítomné ióny chloridu, je potrebné ich odstrániť takto:

Preleje sa alikvóta extraktu obsahujúca 10 až 20 mg mangánu do vysokej 400 ml kadičky. Pridá sa 5 ml 9 M kyseliny sírovej (4.2.). Pod digestorom sa uvedie do varu na výhrevnej platni a nechá sa variť, až kým sa nezačne uvoľňovať veľké množstvo bielych výparov. Pokračuje sa dovtedy, kým sa objem nezmenší približne na 2 ml (tenký povlak sirupovitej kvapaliny na spodku kadičky). Nechá sa vychladnúť na teplotu okolia.

Opatrne sa pridá 25 ml vody a opäť sa testuje prítomnosť chloridov prostredníctvom jednej kvapky roztoku dusičnanu strieborného (4.10). Ak sú chloridy stále prítomné, opakuje sa postup po pridaní 5 ml 9 M kyseliny sírovej (4.2).

7. POSTUP

Pridá sa 25 ml 6 M kyseliny dusičnej (4.3) a 2,5 g bizmutičnanu sodného (4.5) do 400 ml kadičky, ktorá obsahuje skúšobný roztok. Tri minúty sa intenzívne mieša na magnetickom miešadle (5.2).

Pridá sa 50 ml 0,3 M kyseliny dusičnej (4.4) a opäť sa premieša. Vo vákuu sa prefiltruje cez filtračný téglik (5.1), ktorého spodok je pokrytý kieselguhrom (4.6). Filtračný téglik sa niekoľkokrát premyje 0,3 M kyselinou dusičnou (4.4), až kým sa nedosiahne bezfarebný filtrát.

Filtrát a premývací roztok sa prelejú do 500 ml kadičky. Premieša sa a pridá sa 25 ml 0,15 M roztoku síranu železnatého (4.8). Ak filtrát po pridaní síranu železnatého zožltne, pridá sa 3 ml 15 M kyseliny ortofosforečnej (4.7).

Byretou sa titruje nadbytočný síran železnatý s 0,02 M roztokom manganistanu draselného (4.9), až kým zmes nezružovie, pričom táto farba ostane stabilná po dobu jednej minúty. Vykoná sa aj slepý pokus za rovnakých podmienok, pričom sa vynechá len skúšobná vzorka.

Poznámka: Oxidovaný roztok nesmie prísť do styku s gumou.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

1 ml 0,02 M roztoku manganistanu draselného zodpovedá 1,099 mg mangánu (Mn)

Percento mangánu v priemyselnom hnojive je dané vzťahom:

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

kde:

X_b je objem manganistanu použitého na titráciu slepého roztoku, v ml;

X_s je objem manganistanu použitého na titráciu skúšobného roztoku, v ml;

V je objem roztoku extraktu v súlade s metódami 10.1 a 10.2, v ml;

a je objem alikvótnej časti odobratej z extraktu, v ml;

M je hmotnosť skúšobnej vzorky v g.

Metóda 10.10

STANOVENIE MOLYBDÉNU V EXTRAKTOCH PRIEMYSELNÉHO HNOJIVA GRAVIMETRICKOU METÓDOU POMOCOU 8-HYDROXYCHINOLÍNU

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup pre stanovenie molybdénu v extraktoch z priemyselného hnojiva.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Tento postup je určený na extrakty zo vzoriek priemyselných hnojív získané metódou 10.1 a 10.2, pre ktoré smernica 89/530/EHS požaduje deklarovanie molybdénu.

3. PRINCÍP

Molybdén sa stanoví zrážaním vo forme oxinátu molybdénu za špecifických podmienok.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Roztok kyseliny sírovej, približne 1 M

Opatrne sa naleje 55 ml kyseliny sírovej (H_2SO_4 , $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) do odmernej banky s objemom 1 l, ktorá obsahuje 800 ml vody. Premieša sa. Po vychladnutí sa doplní objem do 1 litra. Premieša sa.

4.2. Zriedený roztok amoniaku (1:3)

Zmieša sa 1 diel objemu koncentrovaného roztoku amoniaku (NH_4OH , $\rho = 0,9 \text{ g/ml}$) s 3 dielmi objemu vody.

4.3. Zriedený roztok kyseliny octovej (1:3)

Zmieša sa 1 diel objemu koncentrovanej kyseliny octovej (99,7 % CH_3COOH , $\rho = 1,049 \text{ g/ml}$) s 3 dielmi objemu vody.

4.4. Roztok disodnej soli etyléndiamínu kyseliny tetraoctovej (EDTA)

Rozpustí sa 5 g Na_2EDTA vo vode v 100 ml odmernej banke. Doplní sa po rysku a premieša sa.

4.5. Tlmivý roztok

V 100 ml odmernej banke sa rozpustí 15 ml koncentrovanej kyseliny octovej a 30 g octanu amónneho vo vode. Doplní sa do 100 ml.

- 4.6. Roztok 8-hydroxychinolínu (oxínu)V
100 ml odmernej banke sa rozpustí 3 g 8-hydroxychinolínu v 5 ml koncentrovanej kyseliny octovej. Pridá sa 80 ml vody. Pridáva sa roztok amoniaku (4.2) po jednej kvapke, pokiaľ sa roztok nezakalí, a potom sa pridá kyselina octová (4.3), pokiaľ sa roztok opäť nevyčíri.
Doplní sa vodou do 100 ml.
5. PRÍSTROJE
- 5.1. Filtračný téglík P 16/ISO4793, pórovitosť 4, objem 30 ml.
- 5.2. pH meter so sklenenou elektródou
- 5.2. Sušiareň pri teplote 130 až 135 °C.
6. PRÍPRAVA ROZTOKU NA ANALÝZU
- 6.1. Príprava roztoku molybdénu. Pozri metódu 10.1 a metódu 10.2.
7. POSTUP
- 7.1. Príprava skúšobného roztoku
Preleje sa alikvótna časť, ktorá obsahuje 25 až 100 mg Mo do 250 ml kadičky. Doplní sa objem do 50 ml vodou.
Roztok sa upraví na hodnotu pH 5 pridávaním roztoku kyseliny sírovej (4.1) po jednej kvapke. Pridá sa 15 ml roztoku EDTA (4.4) a potom 5 ml tmivého roztoku (4.5). Doplní sa objem vodou približne na 80 ml.
- 7.2. Získanie a premytie zrazeniny
Získanie zrazeniny
Roztok sa mierne ohreje. Za neustáleho miešania sa pridá roztok oxínu (4.6). Pokračuje sa v zrážaní, až kým sa nezačne tvoriť usadenina. Pridáva sa ďalší reagent, až kým kalový roztok mierne nezozhltne. Množstvo 20 ml spravidla postačuje. Pokračuje sa v miernom ohreve zrazeniny ďalšie dve až tri minúty.
Filtrácia a premytie
Prefiltruje sa cez filtračný téglík (5.1.). Niekoľkokrát sa prepláchnie 20 ml horúcej vody. Premýva sa dovtedy, kým voda prechádzajúca filtrom je bezfarebná, čo znamená, že oxín už nie je prítomný.
- 7.3. Odváženie zrazeniny
Zrazenina sa vysuší pri 130 až 135 °C do konštantnej hmotnosti (aspoň jednu hodinu)
Nechá sa v exsikátore vychladnúť a potom sa odváži.
8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV
1 mg molybdenyloxinátu, $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ zodpovedá 0,2305 mg Mo.
Percento molybdénu v priemyselnom hnojive je dané vzťahom:
- $$\text{Mo (\%)} = X \times 0,02305 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$
- kde:
- X je hmotnosť zrazeniny molybdenyloxinátu v mg;
- V je objem roztoku extraktu v súlade s metódami 10.1 alebo 10.2, v ml;
- a je objem alikvótnej časti odobratej z posledného zriedenia, v ml;
- D je riediaci faktor alikvóty;
- M je hmotnosť skúšobnej vzorky v g.

Metóda 10.11

STANOVENIE ZINKU V EXTRAKTOCH PRIEMYSELNÉHO HNOJIVA POMOCOU ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE

1. ROZSAH METÓDY
Táto metóda opisuje postup stanovenia zinku v extraktoch z priemyselného hnojiva.
2. OBLASŤ POUŽITIA
Tento postup je určený na extrakty zo vzoriek priemyselných hnojív získané metódou 10.1 a 10.2, pre ktoré smernica 89/530/EHS požaduje deklarovanie zinku.

3. PRINCÍP

Po vhodnej úprave a rozriedení extraktov sa zinok stanoví atómovou absorpčnou spektrometriou.

4. CHEMIKÁLIE

4.1. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 6 M

Pozri metódu 10.4, (4.1).

4.2. Roztok kyseliny chlorovodíkovej, približne 0,5 M

Pozri metódu 10.4, (4.2).

4.3. Roztoky soli lantánu (10 g La na 1 liter)

Pozri metódu 10.4, (4.3).

4.4. Kalibračné roztoky zinku.

4.4.1. Základný roztok zinku (1 000 µg/ml)

V odmernej banke s objemom 1 000 ml sa rozpustí 1 g práškového zinku alebo vo forme granúl odvážených s presnosťou na 0,1 mg v 25 ml 6 M kyseliny chlorovodíkovej (4.1). Po úplnom rozpustení sa doplní objem vodou a dôkladne sa premieša.

4.4.2. Pracovný roztok zinku (100 µg/ml)

V 200 ml odmernej banke sa rozpustí 20 ml základného roztoku (4.4.1) v roztoku 0,5 M kyseliny chlorovodíkovej (4.2). Doplní sa objem 0,5 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej a dôkladne sa premieša.

5. PRÍSTROJE

Atómový absorpčný spektrometer

Pozri metódu 10.4, (5). Prístroj musí byť vybavený zdrojom žiarenia charakteristického pre zinok (213,8 nm). Spektrometer musí umožňovať korekciu pozadia.

6.1. Roztok extraktu zinku

Pozri metódy 10.1 a/alebo 10.2.

6.2. Príprava skúšobného roztoku

Pozri metódu 10.4, (6.2). Skúšobný roztok musí obsahovať 10 % objemu roztoku soli lantánu (4.3).

7. POSTUP

7.1. Príprava slepého roztoku.

Pozri metódu 10.4, (7.1). Slepý roztok musí obsahovať 10 % objemu roztoku soli lantánu použitého v 6.2.

7.2. Príprava kalibračných roztokov

Pozri metódu 10.4 (7.2). Pre optimálny interval 0 až 5 µg/ml zinku sa odpipetuje 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml pracovného roztoku (4.4.2) do série 100 ml odmerných baniek. V prípade potreby sa prispôsobí koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej podľa možnosti čo najviac koncentracii skúšobného roztoku. Pridá sa 10 ml roztoku soli lantánu použitého v 6.2 do každej odmernej banky. Doplní sa do 100 ml s 0,5 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej (4.2) a dôkladne sa premieša.

Tieto roztoky obsahujú 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 µg/ml zinku.

7.3. Stanovenie

Pozri metódu 10.4, (7.3). Pripraví sa spektrometer (5) pre merania pri vlnovej dĺžke 213,8 nm.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Pozri metódu 10.4 (8)

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

Ak bola použitá metóda 10.3:

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

kde:

Zn je množstvo zinku vyjadrené vo forme percenta priemyselného hnojiva;

X_s je koncentrácia skúšobného roztoku v $\mu\text{g/ml}$;

X_b je koncentrácia slepého roztoku v $\mu\text{g/ml}$;

V je objem roztoku extraktu získaného v súlade s metódou 10.1 alebo 10.2, v ml;

D je faktor zodpovedajúci zriedeniu vykonanému v (6.2);

M je hmotnosť skúšobnej vzorky odobratej v súlade s metódou 10.1 alebo 10.2, v gramoch.

Výpočet riediaceho faktoru D: Ak $(a_1), (a_2), (a_3), \dots, (a_i)$ a a sú alikvótne časti a $(v_1), (v_2), (v_3), \dots, (v_i)$, a (100) sú objemy v ml zodpovedajúce ich príslušným zriedeniam, riediaci faktor D sa vypočíta podľa:

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