

**METODI IX**

**METODI**

**DI DETERMINAZIONE**

**DEI MICROELEMENTI**

**E DEI METALLI PESANTI**



# MICROELEMENTI CON TITOLO INFERIORE OD UGUALE AL 10%

## Metodo IX.1

### Estrazione dei microelementi totali

#### 1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per estrarre i seguenti microelementi: boro totale, cobalto totale, rame totale, ferro totale, manganese totale, molibdeno totale e zinco totale. L'obiettivo è procedere al minimo numero indispensabile d'estrazioni in modo da utilizzare per quanto possibile lo stesso estratto per determinare la concentrazione totale di ognuno dei microelementi in questione.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento è applicabile ai concimi CE di cui all'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, contenenti uno o più dei seguenti microelementi: boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco. Esso è applicabile ad ogni microelemento il cui titolo dichiarato è inferiore od uguale al 10%.

#### 3. Principio

Solubilizzazione in acido cloridrico diluito portato all'ebollizione.

##### Nota

L'estrazione è empirica e può risultare più o meno completa in funzione del prodotto o degli altri componenti del concime. Nel caso di alcuni ossidi di manganese in particolare le quantità estratte possono risultare nettamente inferiori al totale del manganese contenuto nel prodotto. Spetta ai fabbricanti di concimi la responsabilità di garantire che il titolo dichiarato corrisponda effettivamente alla quantità solubilizzata nelle condizioni del metodo.

#### 4. Reattivi

- 4.1. *Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 6 mol/l:*  
miscelare 1 volume di acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18$  g/ml) con 1 volume d'acqua.
- 4.2. Ammoniaca concentrata ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $d_{20} = 0,9$  g/ml).

#### 5. Apparecchiatura

Piastra riscaldante elettrica a temperatura regolabile.

##### Nota

Quando si debba procedere a determinare il titolo in boro di un estratto va evitato l'impiego di vetreria in vetro al borosilicato. Per l'estrazione all'ebollizione sono preferibili teflon o silice. La vetreria andrà risciacquata con la massima cura quando per il suo lavaggio si sia fatto uso di detersivi contenenti borati.

#### 6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

## 7. Modo di operare

### 7.1. *Prelievo del campione*

Prelevare una quantità di concime compresa tra 2 e 10 g in funzione del titolo dell'elemento da dosare dichiarato per il prodotto. Rifarsi alla tabella sottostante per ottenere una soluzione finale che, dopo opportuna diluizione, ricada nell'intervallo di misura di ciascun metodo. I campioni vanno pesati con l'approssimazione di 1 mg.

Titolo dichiarato del microelemento nel concime (%)	<0,01	0,01-<5	≥5-10
Massa del campione prelevato (g)	10	5	2
Massa dell'elemento nel campione prelevato (mg)	1	0,5-250	100-200
Volume dell'estratto V (ml)	250	500	500
Concentrazione dell'elemento nell'estratto (mg/l)	4	1-500	200-400

Trasferire i campioni prelevati in un beaker da 250 ml.

### 7.2. *Solubilizzazione*

All'occorrenza umettare il campione prelevato con un po' d'acqua, indi aggiungere, con prudenza ed a piccole frazioni, 10 ml d'acido cloridrico diluito (4.1) per g di concime impiegato e successivamente circa 50 ml d'acqua. Coprire il beaker con un vetro d'orologio ed omogeneizzare. Portare ad ebollizione su piastra riscaldante e mantenere per 30 minuti. Lasciar raffreddare agitando di quando in quando. Trasferire quantitativamente in un matraccio tarato da 250 o 500 ml (vedi tabella). Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Filtrare su filtro asciutto in recipiente asciutto. Scartare le prime porzioni del filtrato. L'estratto deve risultare perfettamente limpido.

Si raccomanda di procedere senza indugio al determinazione su aliquote del filtrato limpido. In caso contrario i recipienti vanno tappati.

**Nota:** Estratti sui quali si deve determinare la concentrazione del boro: portare il pH ad un valore compreso tra 4 e 6 mediante ammoniaca concentrata (4.2).

## 8. Determinazione

La determinazione di ogni microelemento va effettuato sulle parti aliquote indicate nel metodo prescritto per ciascun microelemento.

All'occorrenza eliminare i chelanti o complessanti organici su una parte aliquota seguendo il metodo IX.3. Nel caso di determinazioni per spettrofotometria ad assorbimento atomico tale eliminazione risulta generalmente superflua.

### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.1

### **Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.1

## Metodo IX.2

### Estrazione dei microelementi solubili in acqua

#### 1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il metodo d'estrazione delle forme solubili in acqua dei seguenti microelementi: boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco. L'obiettivo è procedere al minimo numero indispensabile d'estrazioni, utilizzando per quanto possibile lo stesso estratto per determinare la concentrazione totale di ciascuno dei microelementi in questione.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento è applicabile ai concimi di cui all'Allegato I, Reg. CE 2003/2003 contenenti uno o più dei seguenti microelementi: boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco. Esso è applicabile ad ogni microelemento il cui titolo dichiarato è inferiore od uguale al 10 %.

#### 3. Principio

I microelementi vengono estratti per agitazione del concime in acqua alla temperatura di  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### Nota

L'estrazione è empirica e può risultare più o meno completa.

#### 4. Reattivi

4.1. *Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 6 mol/l:*  
miscelare 1 volume di acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18\text{ g/ml}$ ) con 1 volume d'acqua.

#### 5. Apparecchiatura

- 5.1. Agitatore rotativo regolato a circa 35-40 giri al minuto.
- 5.2. pH-metro

#### Nota

Quando si debba procedere a determinare il titolo in boro di un estratto va evitato l'impiego di vetreria in vetro al borosilicato. Per questa estrazione sono preferibili teflon o silice. La vetreria andrà risciacquata con la massima cura quando per il suo lavaggio si sia fatto uso di detergenti contenenti borati.

#### 6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

#### 7. Modo di operare

7.1. *Prelievo del campione*  
Prelevare una quantità di concime compresa tra 2 e 10 g in funzione del titolo dell'elemento da dosare dichiarato per il prodotto. Rifarsi alla tabella sottostante per ottenere una

soluzione finale che, dopo opportuna diluizione, ricada nell'intervallo di misura di ciascun metodo. I campioni vanno pesati con l'approssimazione di 1 mg.

Titolo dichiarato del microelemento nel concime (%)	<0,01	0,01-<5	≥5-10
Massa del campione prelevato (g)	10	5	2
Massa dell'elemento nel campione prelevato (mg)	1	0,5-250	100-200
Volume dell'estratto V (ml)	250	500	500
Concentrazione dell'elemento nell'estratto (mg/l)	4	1-500	200-400

Trasferire il campione in un matraccio per agitazione da 250 o 500 ml (vedi tabella).

### 7.2. Solubilizzazione

Aggiungere circa 200 ml d'acqua nel matraccio da 250 ml o 400 ml d'acqua nel matraccio da 500 ml.

Tappare accuratamente il matraccio. Agitare vigorosamente a mano per disperdere bene il prodotto, indi installare il recipiente sull'agitatore ed agitare per 30 minuti.

Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

### 7.3. Preparazione della soluzione per il determinazione

Filtrare immediatamente in un matraccio pulito ed asciutto. Tappare il matraccio. Procedere al determinazione immediatamente dopo la filtrazione.

### Nota

Se il filtrato s'intorbida progressivamente effettuare una seconda estrazione secondo 7.1 e 7.2 in un matraccio di volume  $V_e$ . Filtrare in un matraccio tarato di volume  $W$  preventivamente seccato nel quale siano stati versati 5,00 ml esattamente misurati della soluzione d'acido cloridrico (4.1). Interrompere la filtrazione al momento esatto in cui si raggiunge il segno. Omogeneizzare accuratamente.

In queste condizioni il valore di  $V$  nell'espressione dei risultati è dato da:

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

Le diluizioni che figurano nell'espressione dei risultati vanno rapportate a questo valore di  $V$ .

## 8. Determinazione

La determinazione di ogni microelemento va effettuata sulle parti aliquote indicate nel metodo prescritto per ciascun microelemento.

All'occorrenza eliminare i chelanti o complessanti organici su una parte aliquota seguendo il metodo IX3. Nel caso di determinazioni per spettrofotometria ad assorbimento atomico tale eliminazione risulta generalmente superflua.

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.2

### Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.2

## Metodo IX.3

### Eliminazione dei composti organici negli estratti di concime

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per eliminare i composti organici negli estratti di concimi.

#### 2. Campo di applicazione

Questo metodo si applica agli estratti di concimi ottenuti con i metodi IX.1 e IX.2 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003 prescrive la dichiarazione dell'elemento totale e/o dell'elemento solubile in acqua.

#### Nota:

La presenza di ridotte quantità di materia organica non influenza di norma la determinazione per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 3. Principio

I composti organici contenuti in una parte aliquota dell'estratto vengono ossidati mediante perossido d'idrogeno.

#### 4. Reattivi

4.1. *Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 0,5 mol/l:*

mescolare 1 volume d'acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18$  g/ml) con 20 volumi d'acqua.

4.2. Soluzione di perossido d'idrogeno (30 %  $H_2O_2$ ,  $d_{20} = 1,11$  g/ml), esente da microelementi.

#### 5. Apparecchiatura

Piastra riscaldante elettrica a temperatura regolabile.

#### 6. Modo di operare

Prelevare 25 ml della soluzione d'estrazione ottenuta con il metodo IX.1 o IX.2 e trasferirli in un beaker da 100 ml. Se si è fatto ricorso al metodo IX.2 aggiungere 5 ml della soluzione d'acido cloridrico diluito (4.1). Aggiungere quindi 5 ml della soluzione di perossido d'idrogeno (4.2). Coprire con un vetro d'orologio. Lasciar sviluppare l'ossidazione a temperatura ambiente per circa un'ora, indi portare progressivamente all'ebollizione mantenendola per mezz'ora. Una volta raffreddata la soluzione aggiungervi all'occorrenza ulteriori 5 ml di perossido d'idrogeno, indi eliminare per ebollizione il perossido d'idrogeno in eccesso. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 50 ml. Portare a volume con acqua. All'occorrenza filtrare. Di questa diluizione andrà tenuto conto per il prelievo delle aliquote e per il calcolo del titolo percentuale di microelementi nel prodotto.

#### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.3

**Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.3

## Metodo IX.4

### Determinazione dei microelementi negli estratti di concime per spettrofotometria ad assorbimento atomico (procedimento generale)

#### 1. Oggetto

Il presente documento stabilisce un procedimento generale per determinare per spettrofotometria ad assorbimento atomico il titolo di alcuni microelementi in estratti di concimi.

#### 2. Campo di applicazione

Questo metodo si applica agli estratti di concimi ottenuti con i metodi IX.1 e IX.2 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione dell'elemento totale e/o dell'elemento solubile in acqua.

Gli adattamenti di questo procedimento ai diversi microelementi sono precisati nei metodi specifici descritti per ogni elemento.

#### Nota:

La presenza di ridotte quantità di materia organica non influenza di norma la determinazione per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 3. Principio

Dopo aver eventualmente subito un trattamento volto a ridurre od eliminare le specie chimiche interferenti, l'estratto viene diluito in modo che la sua concentrazione ricada nell'intervallo ottimale di risposta dello spettrofotometro alla lunghezza d'onda più adatta al microelemento da dosare.

#### 4. Reattivi

##### 4.1. Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 6 mol/l:

mescolare 1 volume d'acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18$  g/ml) con un volume d'acqua.

##### 4.2. Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 0,5 mol/l:

mescolare 1 volume d'acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18$  g/ml) con 20 volumi d'acqua.

##### 4.3. Soluzione di sali di lantanio (10 g di La per litro):

Questo reattivo viene utilizzato per dosare cobalto, ferro, manganese e zinco. Per prepararlo si può ricorrere a:

- a) ossido di lantanio disciolto in acido cloridrico (4.1): in un matraccio tarato da un litro trasferire 11,73 g d'ossido di lantanio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) in 150 ml d'acqua ed aggiungere 120 ml d'acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Lasciar sciogliere, indi portare al volume di un litro con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Questa soluzione è circa 0,5 mol/l in acido cloridrico;
- b) ovvero a soluzioni di cloruro di lantanio, solfato di lantanio o nitrato di lantanio: in un matraccio tarato da un litro sciogliere 26,7 g di cloruro di lantanio eptaidrato ( $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) o 31,2 g di nitrato di lantanio esaidrato [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] o 26,2 g di solfato di lantanio nonaidrato [ $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] in 150 ml d'acqua, indi aggiungere 85 ml d'acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Lasciar sciogliere quindi portare al volume di un litro con acqua. Omogeneizzare accuratamente. Questa soluzione è circa 0,5 mol/l in acido cloridrico.

#### 4.4. *Soluzioni di riferimento*

Per la loro preparazione far riferimento ai metodi di determinazione specifici per ciascun microelemento.

### 5. **Apparecchiatura**

Spettrofotometro ad assorbimento atomico munito delle sorgenti che emettono le lunghezze d'onda caratteristiche dei microelementi da dosare.

Nell'impiego dell'apparecchio, il chimico dovrà attenersi alle istruzioni del fabbricante; egli dovrà inoltre aver dimestichezza con il suo uso. L'apparecchio dovrà consentire di effettuare una correzione del fondo, cui ricorrere quando ciò risulti necessario (Co e Zn). I gas utilizzati sono aria ed acetilene.

### 6. **Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi**

#### 6.1. *Solubilizzazione dei microelementi da dosare.*

Si vedano i metodi IX.1 e/o IX.2 nonché all'occorrenza IX.3.

#### 6.2. *Preparazione della soluzione del campione*

Diluire una parte aliquota dell'estratto ottenuto con i metodi IX.1, IX.2 o IX.3 con acqua e/o acido cloridrico (4.1) o (4.2) così da ottenere nella soluzione finale una concentrazione dell'elemento da dosare appropriata per la scala di taratura utilizzata (7.2) ed una concentrazione d'acido cloridrico pari ad almeno 0,5 mol/l, ma non superiore a 2,5 mol/l. Questa operazione può richiedere una o più diluizioni successive.

Prelevare una parte aliquota dell'ultima soluzione di diluizione dell'estratto, il cui volume in ml sia (a), e versarla in un matraccio tarato da 100 ml. Per determinare il titolo di cobalto, ferro, manganese o zinco aggiungere 10 ml della soluzione di sale di lantanio (4.3). Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente. Questa soluzione è la soluzione finale di misura, il cui fattore di diluizione è D.

### 7. **Modo di operare**

#### 7.1. *Preparazione della prova in bianco*

Preparare una soluzione in bianco ripetendo l'intero procedimento a partire dall'estrazione, omettendo unicamente il prelievo del campione di concime.

#### 7.2. *Preparazione delle soluzioni di taratura*

A partire dalla soluzione standard, preparata secondo il metodo descritto per ciascun microelemento, preparare in matracci tarati da 100 ml una serie di almeno cinque soluzioni di taratura di concentrazione crescente corrispondenti all'intervallo ottimale di misura dello spettrofotometro. All'occorrenza regolare la concentrazione d'acido cloridrico così da renderla quanto più vicina possibile a quella della soluzione campione diluita (6.2). Per dosare cobalto, ferro, manganese o zinco aggiungere 10 ml della stessa soluzione di sale di lantanio (4.3) utilizzata al punto 6.2. Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

#### 7.3. *Determinazione*

Tarare lo spettrofotometro (5) per le misure e regolare alla lunghezza d'onda precisata nel metodo relativo al microelemento nutritivo in questione.

Analizzare nell'ordine, in tre riprese, le soluzioni di taratura (7.2), la soluzione da titolare (6.2) e la soluzione del bianco (7.1), annotando ogni risultato ed avendo cura di risciac-

quare a fondo lo strumento con acqua distillata fra una lettura e l'altra.

Tracciare la curva di taratura riportando in ordinata il valore medio dei risultati forniti dallo spettrofotometro per ciascuna delle soluzioni di taratura (7.2) ed in ascissa le corrispondenti concentrazioni dell'elemento, espresse in  $\mu\text{g/ml}$ .

In base a questa curva determinare le concentrazioni del microelemento dosato nella soluzione campione  $x_s$  (6.2) e nella soluzione del bianco  $x_b$  (7.1), espresse in  $\mu\text{g per ml}$ .

## 8. Espressione dei risultati

La percentuale del microelemento (E) nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo IX.3:

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

dove

E è la quantità del microelemento dosato, espressa in percentuale del concime;

$x_s$  è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in  $\mu\text{g/ml}$ ;

$x_b$  è la concentrazione della soluzione della prova in bianco (7.1), in  $\mu\text{g/ml}$ ;

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto con il metodo IX.1 o IX.2;

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M è la massa in g del campione prelevato secondo il metodo IX.1 o IX.2.

Calcolo del fattore di diluizione D:

se (a1), (a2), (a3), .., .., (ai) e (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), .., .., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.4

### Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.4

## Metodo IX.5

### Determinazione del boro negli estratti di concime per spettrofotometria all'azometina-H

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il boro in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.1 e IX.2 per i quali l'Allegato I, Reg. CE 2003/2003 prescrive la dichiarazione del boro totale e/o del boro solubile in acqua.

#### 3. Principio

In una soluzione di azometina-H gli ioni borato formano un complesso giallo la cui concentrazione viene determinata per spettrofotometria ad assorbimento molecolare a 410 nm. Gli ioni in grado d'interferire vengono complessati mediante EDTA.

#### 4. Reattivi

##### 4.1. Soluzione tampone all'EDTA:

in un matraccio tarato da 500 ml contenente 300 ml d'acqua introdurre:

- 75 g di acetato ammonico ( $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ );
- 10 g di sale disodico dell'acido etilendiamminotetraacetico ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ );
- 40 ml d'acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $d_{20} = 1,05$  g/ml).

Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Il pH della soluzione, controllato con elettrodo di vetro, deve risultare di  $4,8 \pm 0,1$ .

##### 4.2. Soluzione di azometina-H:

in un matraccio tarato da 200 ml introdurre

- 10 ml della soluzione tampone (4.1);
- 400 mg di azometina-H ( $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NNaO}_8\text{S}_2$ );
- 2 g d'acido ascorbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ).

Portare a volume ed omogeneizzare accuratamente. Non preparare grandi quantità di questo reagente, che rimane stabile solo per qualche giorno.

##### 4.3. Soluzioni di riferimento di boro:

##### 4.3.1. Soluzione madre (100 $\mu\text{g/ml}$ ):

in un matraccio tarato da 1000 ml sciogliere in acqua 0,5719 g d'acido borico ( $\text{H}_2\text{BO}_3$ ).

Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Trasferire in un recipiente di plastica e conservare in frigorifero.

##### 4.3.2. Soluzione di lavoro (10 $\mu\text{g/ml}$ ):

in un matraccio tarato da 500 ml trasferire 50 ml della soluzione madre (4.3.1). Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

## 5. Apparecchiatura

Spettrofotometro ad assorbimento molecolare, dotato di cuvette da 10 mm di cammino ottico e regolato ad una lunghezza d'onda di 410 nm.

## 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

### 6.1. Solubilizzazione del boro

Si vedano i metodi IX.1 e/o IX.2 nonché all'occorrenza IX.3.

### 6.2. Preparazione della soluzione campione

Diluire con acqua una parte aliquota dell'estratto (6.1) in modo da ottenere una concentrazione di boro appropriata per il determinazione secondo 7.2. Potranno risultare necessarie due diluizioni successive. Sia D il fattore di diluizione.

### 6.3. Preparazione della soluzione di correzione

Se la soluzione campione (6.2) risulta colorata preparare una corrispondente soluzione di correzione introducendo in un matraccio di plastica 5 ml della soluzione campione (6.2), 5 ml della soluzione tampone all'EDTA (4.1) e 5 ml d'acqua. Omogeneizzare accuratamente.

## 7. Modo di operare

### 7.1. Preparazione della prova in bianco

Preparare una soluzione in bianco ripetendo l'intero procedimento a partire dall'estrazione, omettendo unicamente il prelievo del campione di concime.

### 7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

In una serie di matracci tarati da 100 ml introdurre 0, 5, 10, 15, 20 e 25 ml della soluzione standard (4.3.3). Portare al volume di 100 ml con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Queste soluzioni contengono tra 0 e 2,5  $\mu\text{g/ml}$  di boro.

### 7.3. Sviluppo del colore

In una serie di matracci di plastica trasferire 5 ml della soluzione di taratura (7.2), della soluzione di prova (6.2) e del bianco (7.1). Aggiungere 5 ml della soluzione tampone all'EDTA (4.1). Aggiungere 5 ml della soluzione di azometina-H (4.2). Omogeneizzare accuratamente e lasciar sviluppare il colore al buio per un tempo compreso tra le due ore e mezza e le tre ore.

### 7.4. Determinazione

Misurare le assorbanze delle soluzioni 7.3 ed all'occorrenza della soluzione di correzione (6.3) alla lunghezza d'onda di 410 nm utilizzando acqua come riferimento. Prima di procedere alla misurazione successiva lavare con acqua le cuvette.

## 8. Espressione dei risultati

Tracciare la curva di taratura riportando in ascissa le concentrazioni delle soluzioni di taratura (7.2) ed in ordinata i corrispondenti valori di assorbanza forniti dallo spettrofotometro (7.4).

Basandosi sulla curva di taratura determinare la concentrazione del boro nel bianco (7.1), la concentrazione del boro in nella soluzione campione (6.2) e, qualora la soluzione campione sia colorata, la concentrazione corretta della soluzione campione. Per calcolare quest'ultima sottrarre il valore di assorbanza della soluzione di correzione (6.3) dal valore di assorbanza della soluzione campione (6.2) e determinare la concentrazione corretta della soluzione campione stessa. La concentrazione della soluzione campione (6.2), con o senza correzione, è indicata con  $X(x_s)$  e quella del bianco con  $(x_b)$ .

La percentuale di boro nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo 9.3:

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

dove:

B è la percentuale di boro (B) nel concime;

$X_s$  è la concentrazione della soluzione campione (6.2), con o senza correzione, espressa in  $\mu\text{g/ml}$ ;

$X_b$  è la concentrazione della prova in bianco (7.1), in  $\mu\text{g/ml}$ ;

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.1 o IX.2;

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M è la massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.1 o IX.2.

Calcolo del fattore di diluizione D: se (a1) e (a2) sono le aliquote successive e (v1) e (v2) i volumi corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

**Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.5

**Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.5

## Metodo IX.6

### Determinazione del cobalto negli estratti di concime per spettrofotometria ad assorbimento atomico

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il cobalto in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.1 e IX.2 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del cobalto totale e/o del cobalto solubile in acqua.

#### 3. Principio

Dopo adatto trattamento e diluizione degli estratti il cobalto viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 4. Reattivi

4.1. *Soluzione d'acido cloridrico circa 6 mol/l:*

Si veda il metodo IX.4, punto (4.1).

4.2. *Soluzione d'acido cloridrico circa 0,5 mol/l:*

si veda il metodo IX.4, punto (4.2).

4.3. *Soluzioni di sale di lantanio (10 g di La per litro):*

Si veda il metodo IX.4, punto (4.3).

4.4. *Soluzioni di riferimento di cobalto*

4.4.1. Soluzione madre di cobalto (1 000 µg/ml):

in un beaker da 250 ml sciogliere 1 g di cobalto metallico, pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, in 25 ml di acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Scaldare su piastra riscaldante fino a dissoluzione completa. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1 000 ml. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

4.4.2. Soluzione di lavoro di cobalto (100 µg/ml):

trasferire 10 ml della soluzione madre (4.4.1) in un matraccio tarato da 100 ml. Portare a volume di 100 ml con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

#### 5. Apparecchiatura

Spettrofotometro ad assorbimento atomico: si veda il metodo IX.4, punto (5). L'apparecchio dev'esser dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del cobalto (240,7 nm) e di un correttore di fondo della fiamma.

## 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

### 6.1. Solubilizzazione del cobalto

Si vedano i metodi IX.1 e/o IX.2 nonché all'occorrenza IX.3.

### 6.2. Preparazione della soluzione campione

Si veda il metodo IX.4, punto (6.2). La soluzione campione deve contenere il 10 % (v/v) di una soluzione di sale di lantanio (4.3).

## 7. Modo di operare

### 7.1. Preparazione della soluzione per la prova in bianco

Si veda il metodo IX.4, punto (7.1). La soluzione per la prova in bianco deve contenere il 10 % (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2.

### 7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Si veda il metodo IX.4, punto (7.2).

Per un intervallo ottimale di determinazione compreso tra 0 e 5 µg/ml di cobalto trasferire in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.4.2). All'occorrenza correggere la concentrazione d'acido cloridrico in modo che sia quanto più prossima possibile a quella della soluzione campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2. Portare al volume di 100 ml con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente. Queste soluzioni contengono rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml di cobalto.

### 7.3. Determinazione

Si veda il metodo IX.4, punto (7.3). Tarare lo spettrofotometro (5) per misure alla lunghezza d'onda di 240,7 nm.

## 8. Espressione dei risultati

Si veda il metodo IX.4, punto (8).

La percentuale di cobalto nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo IX.3:

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

dove:

Co è la quantità di cobalto espressa in percentuale del concime;

$x_s$  è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml;

$x_b$  è la concentrazione della soluzione per la prova in bianco (7.1) in µg/ml;

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.1 o IX.2;

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M è la massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.1 o IX.2.

Calcolo del fattore di diluizione D: se (a1), (a2), (a3), .., (ai) e (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), .., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

**Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.6

**Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.6

## Metodo IX.7

### Determinazione del rame negli estratti di concime per spettrofotometria ad assorbimento atomico

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il rame in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.1 e IX.2 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del rame totale e/o del rame solubile in acqua.

#### 3. Principio

Dopo adatto trattamento e diluizione degli estratti il rame viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 4. Reattivi

4.1. *Soluzione d'acido cloridrico circa 6 mol/l:*

Si veda il metodo IX.4, punto (4.1).

4.2. *Soluzione d'acido cloridrico circa 0,5 mol/l:*

si veda il metodo IX.4, punto (4.2).

4.3. Soluzione di perossido d'idrogeno (30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d<sub>20</sub>= 1,11 g/ml), esente da microelementi.

4.4. *Soluzioni di riferimento di rame*

4.4.1. Soluzione madre di rame (1 000 µg/ml):

in un beaker da 250 ml sciogliere 1 g di rame, pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, in 25 ml di acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Aggiungere 5 ml di soluzione di perossido d'idrogeno (4.3) e scaldare su piastra riscaldante fino a dissoluzione completa. Trasferire quantitativamente in un matraccio tarato da 1 000 ml (vedi tabella). Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

4.4.2. Soluzione di lavoro di rame (100 µg/ml):

trasferire 20 ml della soluzione madre (4.4.1) in un matraccio tarato da 200 ml. Portare al volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

#### 5. Apparecchiatura

Spettrofotometro ad assorbimento atomico: si veda il metodo IX.4, punto (5). L'apparecchio dev'esser dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del rame (324,8 nm).

#### 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

6.1. *Solubilizzazione del rame*

Si vedano i metodi IX.1 e/o IX.2 nonché all'occorrenza IX.3.

6.2. *Preparazione della soluzione campione*  
Si veda il metodo IX.4, punto (6.2).

## 7. **Modo di operare**

7.1. *Preparazione della prova in bianco*  
Si veda il metodo IX.4, punto (7.1).

7.2. *Preparazione delle soluzioni di taratura*  
Si veda il metodo IX.4, punto (7.2).

Per un intervallo ottimale di determinazione compreso tra 0 e 5 µg/ml di rame trasferire in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.4.2). All'occorrenza correggere la concentrazione d'acido cloridrico in modo che sia quanto più prossima possibile a quella della soluzione campione (6.2). Portare al volume di 100 ml con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente. Queste soluzioni contengono rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml di rame.

7.3. *Determinazione*

Si veda il metodo IX.4, punto (7.3). Tarare lo spettrofotometro (5) per misure alla lunghezza d'onda di 324,8 nm.

## 8. **Espressione dei risultati**

Si veda il metodo IX.4, punto (8).

La percentuale di rame nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo IX.3:

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

dove:

Cu è la quantità di rame espressa in percentuale del concime;

$x_s$  è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml;

$x_b$  è la concentrazione della soluzione per la prova in bianco (7.1) in µg/ml;

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.1 o IX.2;

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M è la massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.1 o IX.2.

Calcolo del fattore di diluizione D: se (a1), (a2), (a3), .., (ai) e (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), .., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.7

### **Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.7

## Metodo IX.8

### Determinazione del ferro negli estratti di concime per spettrofotometria ad assorbimento atomico

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il ferro in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.1 e IX.2 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del ferro totale e/o del ferro solubile in acqua.

#### 3. Principio

Dopo adatto trattamento e diluizione degli estratti il ferro viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 4. Reattivi

4.1. *Soluzione d'acido cloridrico circa 6 mol/l:*

Si veda il metodo IX.4, punto (4.1).

4.2. *Soluzione d'acido cloridrico circa 0,5 mol/l:*

si veda il metodo IX.4, punto (4.2).

4.3. Soluzione di perossido d'idrogeno (30 %  $H_2O_2$ ,  $d_{20} = 1,11$  g/ml), esente da microelementi.

4.4. *Soluzioni di sale di lantanio (10 g di La per litro):*

Si veda il metodo IX.4, punto (4.3).

4.5. *Soluzioni di riferimento di ferro*

4.5.1. Soluzione madre di ferro (1 000  $\mu$ g/ml):

in un beaker da 500 ml sciogliere 1 g di filo di ferro puro, pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, in 200 ml di acido cloridrico 6 mol/l (4.1) e 15 ml di soluzione di perossido d'idrogeno (4.3). Scaldare su piastra riscaldante fino a dissoluzione completa. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1 000 ml. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

4.5.2. Soluzione di lavoro di ferro (100  $\mu$ g/ml):

trasferire 20 ml della soluzione madre (4.5.1) in un matraccio tarato da 200 ml. Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

#### 5. Apparecchiatura

Spettrofotometro ad assorbimento atomico. si veda il metodo IX.4, punto (5). L'apparecchio dev'esser dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del ferro (248,3 nm).

## 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

### 6.1. Solubilizzazione del ferro

Si vedano i metodi IX.1 e/o IX.2 nonché all'occorrenza IX.3.

### 6.2. Preparazione della soluzione campione

Si veda il metodo IX.4, punto (6.2). La soluzione campione deve contenere il 10 % (v/v) di una soluzione di sale di lantanio.

## 7. Modo di operare

### 7.1. Preparazione della prova in bianco

Si veda il metodo IX.4, punto (7.1). La soluzione del bianco deve contenere il 10 % (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2.

### 7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Si veda il metodo IX.4, punto (7.2).

Per un intervallo ottimale di determinazione compreso tra 0 e 10 µg/ml di ferro trasferire in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente 0, 2, 4, 6, 8 e 10 ml della soluzione di lavoro (4.5.2). All'occorrenza correggere la concentrazione d'acido cloridrico in modo che sia quanto più prossima possibile a quella della soluzione campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2. Portare al volume di 100 ml con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente. Queste soluzioni contengono rispettivamente 0, 2, 4, 6, 8 e 10 µg/ml di ferro.

### 7.3. Determinazione

Si veda il metodo IX.4, punto (7.3). Tarare lo spettrofotometro (5) per misure alla lunghezza d'onda di 248,3 nm.

## 8. Espressione dei risultati

Si veda il metodo IX.4, punto (8).

La percentuale di ferro nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo IX.3:

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

dove:

Fe è la quantità di ferro espressa in percentuale del concime;

$x_s$  è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml;

$x_b$  è la concentrazione della soluzione per la prova in bianco (7.1) in µg/ml;

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.1 o IX.2;

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M è la massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.1 o IX.2.

Calcolo del fattore di diluizione D: se (a1), (a2), (a3), .., (ai) e (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), .., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

**Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.8

**Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.8

## Metodo IX.9

### Determinazione del manganese negli estratti di concime per spettrofotometria ad assorbimento atomico

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il manganese in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.1 e IX.2 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del manganese totale e/o del manganese solubile in acqua.

#### 3. Principio

Dopo adatto trattamento e diluizione degli estratti il manganese viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 4. Reattivi

##### 4.1. Soluzione d'acido cloridrico circa 6 mol/l:

Si veda il metodo IX.4, punto (4.1).

##### 4.2. Soluzione d'acido cloridrico circa 0,5 mol/l:

si veda il metodo IX.4, punto (4.2).

##### 4.3. Soluzioni di sale di lantanio (10 g di La per litro):

Si veda il metodo IX.4, punto (4.3).

##### 4.4. Soluzioni di riferimento di manganese

##### 4.4.1. Soluzione madre di manganese (1 000 µg/ml):

in un beaker da 250 ml sciogliere 1 g di manganese metallico, pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, in 25 ml di acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Scaldare su piastra riscaldante fino a dissoluzione completa. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1 000 ml. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

##### 4.4.2. Soluzione di lavoro di manganese (100 µg/ml):

diluire 20 ml della soluzione madre (4.4.1) in un matraccio tarato da 200 ml con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2). Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

#### 5. Apparecchiatura

Spettrofotometro ad assorbimento atomico. si veda il metodo IX.4, punto (5). L'apparecchio deve essere dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del manganese (279,6 nm).

#### 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

##### 6.1. Solubilizzazione del manganese

Si vedano i metodi IX.1 e/o IX.2 nonché all'occorrenza IX.3.

- 6.2. Preparazione della soluzione campione  
Si veda il metodo IX.4, punto (6.2). La soluzione campione deve contenere il 10 % (v/v) di una soluzione di sale di lantanio (4.3).

## 7. Modo di operare

- 7.1. *Preparazione della prova in bianco*  
Si veda il metodo IX.4, punto (7.1). La soluzione campione deve contenere il 10 % (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2.
- 7.2. *Preparazione delle soluzioni di taratura*  
Si veda il metodo IX.4, punto (7.2). Per un intervallo ottimale di determinazione compreso tra 0 e 5 µg/ml di manganese trasferire in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.4.2). All'occorrenza correggere la concentrazione d'acido cloridrico in modo che sia quanto più prossima possibile a quella della soluzione campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2. Portare al volume di 100 ml con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente. Queste soluzioni contengono rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml di manganese.
- 7.3. *Determinazione*  
Si veda il metodo IX.4, punto (7.3). Tarare lo spettrofotometro (5) per misure alla lunghezza d'onda di 279,6 nm.

## 8. Espressione dei risultati

Si veda il metodo IX.4, punto (8).

La percentuale di manganese nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo IX.3:

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

dove:

Mn è la quantità di manganese espressa in percentuale del concime;

$x_s$  è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml;

$x_b$  è la concentrazione della soluzione per la prova in bianco (7.1) in µg/ml;

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.1 o IX.2;

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M è la massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.1 o IX.2.

Calcolo del fattore di diluizione D: se (a1), (a2), (a3), .., (ai) e (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), .., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.9

### Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.9

## Metodo IX.10

### Determinazione del molibdeno negli estratti di concime per spettrofotometria ad assorbimento atomico

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il molibdeno in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.1 e IX.2 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del molibdeno totale e/o del molibdeno solubile in acqua.

#### 3. Principio

In ambiente acido il molibdeno (V) forma un complesso  $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$  con gli ioni  $\text{SCN}^-$ . Detto complesso molibdico viene estratto mediante acetato di n-butile. Gli ioni interferenti, come quelli del ferro, vengono eliminati nella fase acquosa. Si procede quindi alla determinazione sulla colorazione giallo-arancio mediante spettrofotometria ad assorbimento molecolare a 470 nm.

#### 4. Reattivi

##### 4.1. Soluzione d'acido cloridrico circa 6 mol/l:

Si veda il metodo IX.4, punto (4.1).

##### 4.2. Soluzione di rame (70 mg/l) in acido cloridrico 1,5 mol/l:

in un matraccio tarato da 1 000 ml sciogliere 275 mg di solfato di rame ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, in 250 ml della soluzione di acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Portare a volume con acqua e omogeneizzare accuratamente.

##### 4.3. Soluzione d'acido ascorbico (50 g/l):

in un matraccio tarato da 1000 ml sciogliere 50 g d'acido ascorbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) in acqua. Portare a volume con acqua, omogeneizzare accuratamente e conservare in frigorifero.

##### 4.4. Acetato di n-butile.

##### 4.5. Soluzione di tiocianato ammonico 0,2 mol/l:

in un matraccio tarato da 1000 ml sciogliere 15,224 g di  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in acqua. Portare a volume con acqua, omogeneizzare accuratamente e conservare in una bottiglia scura.

##### 4.6. Soluzione di cloruro stannoso (50 g/l) in acido cloridrico 2 mol/l

La soluzione deve risultare perfettamente limpida e va preparata immediatamente prima dell'uso. È indispensabile utilizzare cloruro stannoso della massima purezza, altrimenti la soluzione non risulterà limpida.

Per preparare 100 ml di soluzione sciogliere 5 g di  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 35 ml della soluzione d'acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Aggiungere 10 ml della soluzione di rame (4.2). Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

##### 4.7. Soluzioni di riferimento di molibdeno

###### 4.7.1. Soluzione madre di molibdeno (500 µg/ml):

in un matraccio tarato da 1000 ml sciogliere 0,920 g di molibdato ammonico

$[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  pesato con l'approssimazione di 0,1 mg nella soluzione d'acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Portare a volume con la medesima soluzione ed omogeneizzare accuratamente.

- 4.7.2. Soluzione intermedia di riferimento di molibdeno (25 µg/ml):  
trasferire in un matraccio tarato da 500 ml 25 ml della soluzione madre (4.7.1). Portare a volume con acido cloridrico 6 mol/l (4.1) ed omogeneizzare accuratamente.
- 4.7.3. Soluzione di lavoro di molibdeno (2,5 µg/ml):  
trasferire in un matraccio tarato da 100 ml 10 ml della soluzione madre (4.7.1). Portare a volume con acido cloridrico 6 mol/l (4.1) ed omogeneizzare accuratamente.

## 5. Apparecchiatura

- 5.1. Spettrofotometro ad assorbimento molecolare, dotato di cuvette da 20 mm di cammino ottico e regolato ad una lunghezza d'onda di 470 nm.
- 5.2. Cilindri di decantazione da 200 o 250 ml.

## 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

- 6.1. *Solubilizzazione del molibdeno*  
Si vedano i metodi IX.1 e/o IX.2 nonché all'occorrenza IX.3.
- 6.2. *Preparazione della soluzione campione*  
Diluire una parte aliquota dell'estratto (6.1) con la soluzione d'acido cloridrico 6 mol/l (4.1) così da ottenere un'appropriata concentrazione di molibdeno. Sia D il fattore di diluizione.  
Prelevare dalla soluzione di estratto una parte aliquota (a) contenente da 1 a 12 µg di molibdeno e trasferirla nel cilindro di decantazione (5.2). Portare al volume di 50 ml con la soluzione d'acido cloridrico 6 mol/l (4.1).

## 7. Modo di operare

- 7.1. *Preparazione della prova in bianco*  
Preparare una soluzione in bianco ripetendo l'intero procedimento a partire dall'estrazione, omettendo unicamente il prelievo del campione di concime.
- 7.2. *Preparazione delle soluzioni di taratura*  
Preparare una serie di almeno sei soluzioni di taratura di concentrazione crescente, corrispondenti al campo ottimale di risposta dello spettrofotometro.  
Per l'intervallo ottimale di determinazione compreso tra 0 e 12,5 µg di molibdeno trasferire nei cilindri di decantazione (5.2) rispettivamente 0, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.7.3). Portare al volume di 50 ml con la soluzione d'acido cloridrico 6 mol/l (4.1). I cilindri contengono rispettivamente 0, 2,5, 5, 7,5, 10 e 12,5 µg di molibdeno.
- 7.3. *Sviluppo e separazione del complesso*  
In ciascun cilindro (6.2, 7.1 e 7.2) introdurre successivamente nell'ordine:  
- 10 ml della soluzione di rame (4.2),  
- 20 ml della soluzione d'acido ascorbico (4.3),  
indi omogeneizzare accuratamente ed attendere da due a tre minuti, poi aggiungere:  
- 10 ml di acetato di n-butile (4.4), servendosi di una pipetta di precisione,  
- 20 ml della soluzione di tiocianato (4.5).

Agitare per un minuto così da estrarre il complesso nella fase organica; lasciar decantare; una volta avvenuta la separazione delle due fasi sifonare completamente la fase acquosa e scartarla. Quindi lavare la fase organica con:

- 10 ml della soluzione di cloruro stannoso (4.6).

Agitare per un minuto. Lasciar decantare ed eliminare completamente la fase acquosa. Raccogliere la fase organica in una provetta, il che consente di radunare le gocce d'acqua in sospensione.

#### 7.4. *Determinazione*

Utilizzando come riferimento la soluzione di taratura da 0 µg/ml di molibdeno (7.2), misurare e registrare le assorbanze delle soluzioni ottenute come descritto al punto 7.3 alla lunghezza d'onda di 470 nm.

### 8. **Espressione dei risultati**

Tracciare la curva di taratura riportando in ascissa le masse corrispondenti in µg di molibdeno delle soluzioni di taratura (7.2) ed in ordinata i corrispondenti valori delle assorbanze (7.4) ottenuti con lo spettrofotometro.

A partire dalla curva di taratura determinare le masse del molibdeno nella soluzione campione (6.2) e nella prova in bianco (7.1). Tali masse sono indicate rispettivamente con ( $x_s$ ) e ( $x_b$ ).

La percentuale di molibdeno nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo IX.3:

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

dove:

Mo è la quantità di molibdeno espressa in percentuale del concime;

a è il volume in ml dell'aliquota prelevata dall'ultima soluzione di diluizione (6.2);

$x_s$  è la massa in µg del molibdeno nella soluzione campione (6.2);

$x_b$  è la massa in µg del molibdeno nella soluzione della prova in bianco (7.1), il cui volume corrisponde al volume (a) dell'aliquota di soluzione campione (6.2);

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.1 o IX.2;

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata la punto 6.2;

M è la massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.1 o IX.2.

Calcolo del fattore di diluizione D: se ( $a_1$ ), ( $a_2$ ) sono le aliquote e ( $v_1$ ), ( $v_2$ ) i volumi corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2)$$

#### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.10

#### **Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.10

## Metodo IX.11

### Determinazione dello zinco negli estratti di concime per spettrofotometria ad assorbimento atomico

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare lo zinco in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.1 e IX.2 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione dello zinco totale e/o dello zinco solubile in acqua.

#### 3. Principio

Dopo adatto trattamento e diluizione degli estratti lo zinco viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 4. Reattivi

4.1. *Soluzione d'acido cloridrico circa 6 mol/l:*

Si veda il metodo IX.4, punto (4.1).

4.2. *Soluzione d'acido cloridrico circa 0,5 mol/l:*

si veda il metodo IX.4, punto (4.2).

4.3. *Soluzioni di sale di lantanio (10 g di La per litro):*

Si veda il metodo IX.4, punto (4.3).

4.4. *Soluzioni di riferimento di zinco*

4.4.1 *Soluzione madre di zinco (1000 µg/ml):*

in un matraccio tarato da 1 000 ml sciogliere 1 g di zinco in polvere od in scaglie, pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, in 25 ml di acido cloridrico 6 mol/l (4.1). A dissoluzione completa portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

4.4.2. *Soluzione di lavoro di zinco (100 µg/ml):*

in un matraccio tarato da 200 ml diluire 20 ml della soluzione madre (4.4.1) nella soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2). Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

#### 5. Apparecchiatura

Spettrofotometro ad assorbimento atomico. si veda il metodo IX.4, punto (5). L'apparecchio deve essere dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche dello zinco (213,8 nm) e di un correttore di fondo della fiamma.

#### 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

6.1. *Solubilizzazione dello zinco*

Si vedano i metodi IX.1 e/o IX.2 nonché all'occorrenza IX.3.

- 6.2. Preparazione della soluzione campione  
Si veda il metodo IX.4, punto (6.2). La soluzione campione deve contenere il 10 % (v/v) di una soluzione di sale di lantanio (4.3).

## 7. Modo di operare

- 7.1. *Preparazione della prova in bianco*  
Si veda il metodo IX.4, punto (7.1). La soluzione campione deve contenere il 10 % (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2.

- 7.2. *Preparazione delle soluzioni di taratura*  
Si veda il metodo IX.4, punto (7.2).  
Per un intervallo ottimale di determinazione compreso tra 0 e 5 µg/ml di zinco trasferire in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.4.2). All'occorrenza correggere la concentrazione d'acido cloridrico in modo che sia quanto più prossima possibile a quella della soluzione campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2. Portare al volume di 100 ml con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente. Queste soluzioni contengono rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml di zinco.

- 7.3. *Determinazione*  
Si veda il metodo IX.4, punto (7.3). Tarare lo spettrofotometro (5) per misure alla lunghezza d'onda di 213,8 nm.

## 8. Espressione dei risultati

Si veda il metodo IX.4, punto (8).

La percentuale di zinco nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo IX.3:

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

dove:

Zn è la quantità di zinco espressa in percentuale del concime;

$x_s$  è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml;

$x_b$  è la concentrazione della soluzione per la prova in bianco (7.1) in µg/ml;

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.1 o IX.2;

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M è la massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.1 o IX.2.

Calcolo del fattore di diluizione D: se (a1), (a2), (a3), .., (ai) e (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), .., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 9.11

### Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 9.11



# MICROELEMENTI CON TITOLO SUPERIORE AL 10 %

## Metodo IX.12

### Estrazione dei microelementi totali

#### 1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il procedimento da seguire per estrarre i seguenti microelementi: boro totale, cobalto totale, rame totale, ferro totale, manganese totale, molibdeno totale e zinco totale. L'obiettivo è procedere al minimo numero indispensabile d'estrazioni in modo da utilizzare per quanto possibile lo stesso estratto per determinare la concentrazione totale di ognuno dei microelementi in questione.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento è applicabile ai concimi CE di cui all'Allegato I E, , Reg. CE 2003/2003, contenenti uno o più dei seguenti microelementi: boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco. Esso è applicabile ad ogni microelemento il cui titolo dichiarato è superiore al 10 %.

#### 3. Principio

Solubilizzazione in acido cloridrico diluito portato all'ebollizione.

**Nota:** L'estrazione è empirica e può risultare più o meno completa in funzione del prodotto o degli altri componenti del concime. Nel caso di alcuni ossidi di manganese in particolare le quantità estratte possono risultare nettamente inferiori al totale del manganese contenuto nel prodotto. Spetta ai fabbricanti di concimi la responsabilità di garantire che il titolo dichiarato corrisponda effettivamente alla quantità solubilizzata nelle condizioni del metodo.

#### 4. Reattivi

4.1. *Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 6 mol/l:*

Miscelare 1 volume di acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18$  g/ml) con 1 volume d'acqua.

4.2. Ammoniaca concentrata ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $d_{20} = 0,9$  g/ml).

#### 5. Apparecchiatura

5.1. Piastra riscaldante elettrica a temperatura regolabile.

5.2. pH-metro

**Nota:** Quando si debba procedere a determinare il titolo in boro di un estratto va evitato l'impiego di vetreria in vetro al borosilicato. Per l'estrazione all'ebollizione sono preferibili teflon o silice. La vetreria andrà risciacquata con la massima cura quando per il suo lavaggio si sia fatto uso di detergenti contenenti borati.

#### 6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

## 7. Modo di operare

### 7.1. *Prelievo del campione*

Prelevare una quantità di concime compresa tra 2 e 10 g in funzione del titolo dell'elemento da dosare dichiarato per il prodotto. Rifarsi alla tabella sottostante per ottenere una soluzione finale che, dopo opportuna diluizione, ricada nell'intervallo di misura di ciascun metodo. I campioni vanno pesati con l'approssimazione di 1 mg.

Titolo dichiarato del microelemento nel concime (%)	> 10 < 25	≥ 25
Massa del campione prelevato (g)	2	1
Massa dell'elemento nel campione prelevato (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Volume dell'estratto V (ml)	500	500
Concentrazione dell'elemento nell'estratto (mg/l)	> 400 < 1000	≥ 500

Trasferire i campioni prelevati in un beaker da 250 ml.

### 7.2. *Solubilizzazione*

All'occorrenza umettare il campione prelevato con un po' d'acqua, indi aggiungere, con prudenza ed a piccole frazioni, 10 ml d'acido cloridrico diluito (4.1) per g di concime impiegato e successivamente circa 50 ml d'acqua. Coprire il beaker con un vetro d'orologio ed omogeneizzare. Portare ad ebollizione su piastra riscaldante e mantenere per 30 minuti. Lasciar raffreddare agitando di quando in quando. Trasferire quantitativamente in un matraccio tarato da 250 o 500 ml (vedi tabella). Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Filtrare su filtro asciutto in recipiente asciutto. Scartare le prime porzioni del filtrato. L'estratto deve risultare perfettamente limpido.

Si raccomanda di procedere senza indugio al determinazione su aliquote del filtrato limpido. In caso contrario i recipienti vanno tappati.

**Nota:** Estratti sui quali si deve determinare la concentrazione del boro: portare il pH ad un valore compreso tra 4 e 6 mediante ammoniaca concentrata (4.2).

## 8. Determinazione

La determinazione di ogni microelemento va effettuato sulle parti aliquote indicate nel metodo prescritto per ciascun microelemento.

I metodi IX.16, IX.18, IX.19, IX.21 e IX.22 non possono venir utilizzati per dosare elementi presenti in forma chelata o complessata. In tali casi prima di procedere al determinazione va utilizzato il metodo IX.14.

Nel caso di determinazioni per spettrofotometria ad assorbimento atomico (metodi IX.20 e IX.23) tale trattamento risulta generalmente superfluo.

### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.1

### **Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.1

## Metodo IX.13

### Estrazione dei microelementi solubili in acqua

#### 1. Oggetto

Il presente documento stabilisce il metodo d'estrazione delle forme solubili in acqua dei seguenti microelementi: boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco. L'obiettivo è procedere al minimo numero indispensabile d'estrazioni, utilizzando per quanto possibile lo stesso estratto per determinare la concentrazione totale di ciascuno dei microelementi in questione.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento è applicabile ai concimi di cui all'Allegato I, Reg. CE 2003/2003, contenenti uno o più dei seguenti microelementi: boro, cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno e zinco. Esso è applicabile ad ogni microelemento il cui titolo dichiarato è superiore al 10 %.

#### 3. Principio

I microelementi vengono estratti per agitazione del concime in acqua alla temperatura di  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Nota:** L'estrazione è empirica e può risultare più o meno completa.

#### 4. Reattivi

##### 4.1. Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 6 mol/l:

Miscelare 1 volume di acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18\text{ g/ml}$ ) con 1 volume d'acqua.

#### 5. Apparecchiatura

##### 5.1. Agitatore rotativo regolato a circa 35-40 giri al minuto.

**Nota:** Quando si debba procedere a determinare il titolo in boro di un estratto va evitato l'impiego di vetreria in vetro al borosilicato. Per questa estrazione sono preferibili teflon o silice. La vetreria andrà risciacquata con la massima cura quando per il suo lavaggio si sia fatto uso di detersivi contenenti borati.

#### 6. Preparazione del campione

Si veda il metodo I.3.

#### 7. Modo di operare

##### 7.1. Prelievo del campione

Prelevare una quantità di concime compresa tra 2 e 10 g in funzione del titolo dell'elemento da dosare dichiarato per il prodotto. Rifarsi alla tabella sottostante per ottenere una soluzione finale che, dopo opportuna diluizione, ricada nell'intervallo di misura di ciascun metodo. I campioni vanno pesati con l'approssimazione di 1 mg.

Titolo dichiarato del microelemento nel concime (%)	> 10 < 25	≥ 25
Massa del campione prelevato (g)	2	1
Massa dell'elemento nel campione prelevato (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Volume dell'estratto V (ml)	500	500
Concentrazione dell'elemento nell'estratto (mg/l)	> 400 < 1000	≥ 500

Trasferire il campione in un matraccio per agitazione da 500 ml.

### 7.2. *Solubilizzazione*

Aggiungere circa 400 ml d'acqua.

Tappare accuratamente il matraccio. Agitare vigorosamente a mano per disperdere bene il prodotto, indi installare il recipiente sull'agitatore ed agitare per 30 minuti.

Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

### 7.3. *Preparazione della soluzione per il determinazione*

Filtrare immediatamente in un matraccio pulito ed asciutto. Tappare il matraccio.

Procedere al determinazione immediatamente dopo la filtrazione.

**Nota:** Se il filtrato s'intorbida progressivamente effettuare una seconda estrazione secondo 7.1 e 7.2 in un matraccio di volume  $V_e$ . Filtrare in un matraccio tarato di volume  $W$  preventivamente seccato nel quale siano stati versati 5 ml esattamente misurati della soluzione d'acido cloridrico (4.1). Interrompere la filtrazione al momento esatto in cui si raggiunge il segno. Omogeneizzare accuratamente.

In queste condizioni il valore di  $V$  nell'espressione dei risultati è dato da:

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

Le diluizioni che figurano nell'espressione dei risultati vanno rapportate a questo valore di  $V$ .

## 8. **Determinazione**

La determinazione di ogni microelemento va effettuato sulle parti aliquote indicate nel metodo prescritto per ciascun microelemento.

I metodi IX.16, IX.18, IX.19, IX.21 e IX.22 non possono venir utilizzati per dosare elementi presenti in forma chelata o complessata. In tali casi prima di procedere al determinazione va utilizzato il metodo 10.4.

Nel caso di determinazioni per spettrofotometria ad assorbimento atomico (metodi IX.20 e IX.23) tale trattamento risulta generalmente superfluo.

### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.2

### **Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.2

## Metodo IX.14

### Eliminazione dei composti organici negli estratti di concime

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per eliminare i composti organici negli estratti di concimi.

#### 2. Campo di applicazione

Questo metodo si applica agli estratti di concimi ottenuti con i metodi IX.12 e IX.13 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione dell'elemento totale e/o dell'elemento solubile in acqua.

**Nota:** La presenza di ridotte quantità di materia organica non influenza di norma la determinazione per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 3. Principio

I composti organici contenuti in una parte aliquota dell'estratto vengono ossidati mediante perossido d'idrogeno.

#### 4. Reattivi

- 4.1. Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 0,5 mol/l: miscelare 20 volume di acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18$  g/ml) con 1 volume d'acqua.
- 4.2. Soluzione di perossido d'idrogeno (30 %  $H_2O_2$ ,  $d_{20} = 1,11$  g/ml), esente da microelementi.

#### 5. Apparecchiatura

Piastra riscaldante elettrica a temperatura regolabile.

#### 6. Modo di operare

Prelevare 25 ml della soluzione d'estrazione ottenuta con il metodo IX.12 o IX.13 e trasferirli in un beaker da 100 ml. Se si è fatto ricorso al metodo IX.13 aggiungere 5 ml della soluzione d'acido cloridrico diluito (4.1). Aggiungere quindi 5 ml della soluzione di perossido d'idrogeno (4.2). Coprire con un vetro d'orologio. Lasciar sviluppare l'ossidazione a temperatura ambiente per circa un'ora, indi portare progressivamente all'ebollizione mantenendola per mezz'ora. Una volta raffreddata la soluzione, se necessario, aggiungere (eliminare: "all'occorrenza") ulteriori 5 ml di perossido d'idrogeno, indi eliminare per ebollizione il perossido d'idrogeno in eccesso. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 50 ml. Portare a volume con acqua. All'occorrenza filtrare.

Di questa diluizione andrà tenuto conto per il prelievo delle aliquote e per il calcolo del titolo percentuale di microelementi nel prodotto.

#### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.3

**Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.3

## Metodo IX.15

### Determinazione dei microelementi negli estratti di concime per spettrometria ad assorbimento atomico (procedimento generale)

#### 1. Oggetto

Il presente documento stabilisce un procedimento generale per determinare per spettrofotometria ad assorbimento atomico il titolo di ferro e zinco in estratti di concimi.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di estratti di concimi ottenuti con i metodi IX.12 e IX.13 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del ferro o dello zinco totali e/o del ferro o dello zinco solubili in acqua.

Gli adattamenti di questo procedimento ai diversi microelementi sono precisati nei metodi specifici descritti per ogni elemento.

**Nota:** La presenza di ridotte quantità di materia organica non influenza di norma la determinazione per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 3. Principio

Dopo aver eventualmente subito un trattamento volto a ridurre od eliminare le specie chimiche interferenti, l'estratto viene diluito in modo che la sua concentrazione ricada nell'intervallo ottimale di risposta dello spettrofotometro alla lunghezza d'onda più adatta al microelemento nutritivo da dosare.

#### 4. Reattivi

##### 4.1. Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 6 mol/l:

mescolare 1 volume d'acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18$  g/ml) con un volume d'acqua.

##### 4.2. Soluzione d'acido cloridrico diluito (HCl), circa 0,5 mol/l:

mescolare 1 volume d'acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18$  g/ml) con 20 volumi d'acqua.

##### 4.3. Soluzioni di sale di lantanio (10 g di La per litro):

Questo reagente viene utilizzato per dosare ferro e zinco. Per prepararlo si può ricorrere a:

- a) ossido di lantanio disciolto in acido cloridrico (4.1): in un matraccio tarato da un litro trasferire 11,73 g d'ossido di lantanio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) in 150 ml d'acqua ed aggiungere 120 ml d'acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Lasciar sciogliere, indi portare al volume di un litro con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Questa soluzione è circa 0,5 mol/l in acido cloridrico; ovvero
- b) soluzioni di cloruro di lantanio, solfato di lantanio o nitrato di lantanio: in un matraccio tarato da un litro sciogliere 26,7 g di cloruro di lantanio eptaidrato ( $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) o 31,2 g di nitrato di lantanio esaidrato [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] o 26,2 g di solfato di lantanio nonaidrato [ $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] in 150 ml d'acqua, indi aggiungere 85 ml d'acido cloridrico 6 mol/l (4.1). Lasciar sciogliere quindi portare al volume di un litro con acqua. Omogeneizzare accuratamente. Questa soluzione è circa 0,5 mol/l in acido cloridrico.

#### 4.4. *Soluzioni di riferimento*

Per la loro preparazione far riferimento ai metodi di determinazione specifici per ciascun microelemento.

### 5. **Apparecchiatura**

Spettrofotometro ad assorbimento atomico munito delle sorgenti che emettono le lunghezze d'onda caratteristiche dei microelementi da dosare.

Nell'impiego dell'apparecchio il chimico dovrà attenersi alle istruzioni del fabbricante; egli dovrà inoltre aver dimestichezza con il suo uso. L'apparecchio dovrà consentire di effettuare una correzione del fondo, cui ricorrere quando ciò risulti necessario (ad es. per lo Zn). I gas utilizzati sono aria ed acetilene.

### 6. **Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi**

#### 6.1. *Solubilizzazione dei microelementi da dosare.*

Si vedano i metodi IX.12 e/o IX.13 nonché all'occorrenza IX.14.

#### 6.2. *Preparazione della soluzione del campione*

Diluire una parte aliquota dell'estratto ottenuto con i metodi IX.12, IX.13 o IX.14 con acqua e/o acido cloridrico (4.1) o (4.2) così da ottenere nella soluzione finale una concentrazione dell'elemento da dosare appropriata per la scala di taratura utilizzata (7.2) ed una concentrazione d'acido cloridrico pari ad almeno 0,5 mol/l, ma non superiore a 2,5 mol/l. Questa operazione può richiedere una o più diluizioni successive.

Per ottenere la soluzione finale versare una parte aliquota dell'estratto diluito in un matraccio tarato da 100 ml. Sia (a) il volume in ml di tale parte aliquota. Aggiungere 10 ml della soluzione di sale di lantanio (4.3). Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente. Sia D il fattore di diluizione.

### 7. **Modo di operare**

#### 7.1. *Preparazione della prova in bianco*

Preparare una soluzione in bianco ripetendo l'intero procedimento a partire dall'estrazione, omettendo unicamente il prelievo del campione di concime.

#### 7.2. *Preparazione delle soluzioni di taratura*

A partire dalla soluzione standard, preparata secondo il metodo descritto per ciascun microelemento, preparare in matracci tarati da 100 ml una serie di almeno cinque soluzioni di taratura di concentrazione crescente corrispondenti all'intervallo ottimale di misura dello spettrofotometro. All'occorrenza regolare la concentrazione d'acido cloridrico così da renderla quanto più vicina possibile a quella della soluzione campione diluita (6.2). Per dosare ferro o zinco aggiungere 10 ml della stessa soluzione di sale di lantanio (4.3) utilizzata al punto 6.2. Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

#### 7.3. *Determinazione*

Tarare lo spettrofotometro (5) per le misure e regolare alla lunghezza d'onda precisata nel metodo relativo al microelemento in questione.

Analizzare nell'ordine, in tre riprese, le soluzioni di taratura (7.2), la soluzione da titolare (6.2) e la soluzione del bianco (7.1), annotando ogni risultato ed avendo cura di risciacquare a fondo lo strumento con acqua distillata fra una lettura e l'altra.

Tracciare la curva di taratura riportando in ordinata il valore medio dei risultati forniti

dallo spettrofotometro per ciascuna delle soluzioni di taratura (7.2) ed in ascissa le corrispondenti concentrazioni dell'elemento, espresse in  $\mu\text{g/ml}$ .

In base a questa curva determinare le concentrazioni del microelemento dosato nella soluzione campione  $x_s$  (6.2) e nella soluzione del bianco  $x_b$  (7.1), espresse in  $\mu\text{g per ml}$ .

## 8. Espressione dei risultati

La percentuale del microelemento (E) nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo IX.14:

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

dove

E è la quantità del microelemento dosato, espressa in percentuale del concime;

$x_s$  è la concentrazione della soluzione campione (6.2) in  $\mu\text{g/ml}$ ;

$x_b$  è la concentrazione della soluzione della prova in bianco (7.1), in  $\mu\text{g/ml}$ ;

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto con il metodo IX.12 o IX.13;

D è il fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M è la massa in g del campione prelevato secondo il metodo IX.12 o IX.13.

Calcolo del fattore di diluizione D:

se (a1), (a2), (a3), .., .., (ai) e (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), .., .., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.4

### Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.4

## Metodo IX.16

### Determinazione del boro negli estratti di concime per titolazione acidimetrica

#### 1. Oggetto

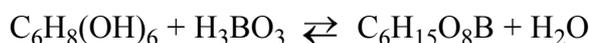
Il presente documento descrive un metodo per dosare il boro in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.12 e IX.13 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del boro totale e/o del boro solubile in acqua.

#### 3. Principio

Lo ione borato forma con il mannitolo un complesso mannitoborico secondo la reazione:



La funzione acida del complesso viene titolata mediante una soluzione d'idrossido di sodio fino a pH 6,3.

#### 4. Reattivi

##### 4.1. Soluzione d'indicatore "rosso metile":

in un matraccio tarato da 100 ml sciogliere 0,1 g di rosso metile ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ ) in 50 ml di alcol etilico a 95°. Portare al volume di 100 ml con acqua. Omogeneizzare accuratamente.

##### 4.2. Soluzione d'acido cloridrico circa 0,5 mol/l:

miscelare 1 volume d'acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ,  $d_{20} = 1,18$  g/ml) con 20 volumi d'acqua.

##### 4.3. Soluzione d'idrossido di sodio, circa 0,5 mol/l:

Deve risultare esente da anidride carbonica. In un matraccio tarato da un litro contenente circa 800 ml d'acqua preventivamente bollita sciogliere 20 g d'idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ) in pastiglie. Una volta raffreddata portare la soluzione al volume di 1 000 ml con acqua preventivamente bollita ed omogeneizzare accuratamente.

##### 4.4. Soluzione titolata d'idrossido di sodio, circa 0,025 mol/l

Deve risultare esente da anidride carbonica. Diluire 20 volte la soluzione d'idrossido di sodio 0,5 mol/l (4.3) con acqua preventivamente bollita ed omogeneizzare accuratamente. Determinare il valore della soluzione espresso in boro (B) (si veda il punto 9).

##### 4.5. Soluzione di riferimento di boro (100 µg/ml B):

in un matraccio tarato da 1000 ml sciogliere in acqua 0,5719 g d'acido borico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), pesato con l'approssimazione di 0,1 mg. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente. Trasferire in un recipiente di plastica e conservare in frigorifero.

##### 4.6. D-mannitolo ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) in polvere

##### 4.7. Cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$ )

#### 5. Apparecchiatura

##### 5.1. pH-metro con elettrodo di vetro

- 5.2. Agitatore magnetico
- 5.3. Beaker da 400 ml con barretta teflonata

## 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

- 6.1. *Preparazione della soluzione di boro*  
Si vedano i metodi IX.12 e IX.13 nonché, all'occorrenza, IX.14.

## 7. Modo di operare

- 7.1. *Titolazione del campione*  
In un beaker da 400 ml (5.3) trasferire un'aliquota (a) della soluzione d'estrazione (6.1) contenente da 2 a 4 mg di B. Aggiungere 150 ml d'acqua.  
Aggiungere qualche goccia della soluzione d'indicatore "rosso metile" (4.1).  
Se per l'estrazione si è utilizzato il metodo IX.13, acidificare aggiungendo goccia a goccia acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) fino al viraggio della soluzione d'indicatore, quindi aggiungere altri 0,5 ml d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2).  
Dopo aver aggiunto 3 g di cloruro di sodio (4.7) portare ad ebollizione per eliminare l'anidride carbonica. Lasciar raffreddare. Porre il beaker sull'agitatore magnetico (5.2) ed inserirvi gli elettrodi del pH-metro preventivamente tarato (5.1).  
Regolare il pH esattamente a 6,3, inizialmente con la soluzione d'idrossido di sodio 0,5 mol/l (4.3) e successivamente con la soluzione 0,025 mol/l (4.4).  
Aggiungere 20 g di D-mannitolo (4.6), sciogliere completamente ed omogeneizzare accuratamente. Titolare con la soluzione d'idrossido di sodio 0,025 mol/l (4.4) fino a pH 6,3 (stabilità per almeno 1 minuto). Sia  $x_1$  il volume occorrente.

## 8. Prova in bianco

Effettuare una prova in bianco nelle medesime condizioni a partire dalla solubilizzazione, omettendo unicamente il concime. Sia  $x_0$  il volume occorrente.

## 9. Valore in Boro (B) della soluzione di idrossido di sodio (4.4)

Servendosi di una pipetta di precisione prelevare 20 ml (2,0 mg B) della soluzione di riferimento (4.5), trasferirli in un beaker da 400 ml ed aggiungere qualche goccia della soluzione d'indicatore "rosso metile" (4.1). Aggiungere 3 g di cloruro di sodio (4.7) e la soluzione d'acido cloridrico (4.2) fino al viraggio dell'indicatore (4.1).

Portare al volume di circa 150 ml e portare lentamente all'ebollizione per eliminare l'anidride carbonica. Lasciar raffreddare. Porre il beaker sull'agitatore magnetico (5.2) ed inserirvi gli elettrodi del pH-metro preventivamente tarato (5.1). Regolare il pH esattamente a 6,3, inizialmente con la soluzione d'idrossido di sodio 0,5 mol/l (4.3) e successivamente con la soluzione 0,025 mol/l (4.4).

Aggiungere 20 g di D-mannitolo (4.6), sciogliere completamente ed omogeneizzare accuratamente. Titolare con la soluzione d'idrossido di sodio 0,025 mol/l (4.4) fino a pH 6,3 (stabilità per almeno 1 minuto). Sia  $V_1$  il volume occorrente.

Effettuare una prova in bianco con le medesime modalità, sostituendo la soluzione di riferimento con 20 ml d'acqua. Sia  $V_0$  il volume occorrente.

L'equivalenza in boro (F) in mg/ml della soluzione standard di NaOH (4.4) è dato da:

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

1 ml di soluzione d'idrossido di sodio esattamente 0,025 mol/l corrisponde a 0,27025 mg di boro.

## 10. Espressione dei risultati

La percentuale di boro nel concime è data da:

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

dove:

B (%) = percentuale di boro nel concime;

X<sub>1</sub> = volume in ml della soluzione d'idrossido di sodio 0,025 mol/l (4.4);

X<sub>0</sub> = volume in ml della soluzione d'idrossido di sodio 0,025 mol/l (4.4);

F = valore in boro (B) in mg/ml della soluzione d'idrossido di sodio 0,025 mol/l (4.4);

V = volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.12 o IX.13;

a = volume in ml dell'aliquota (7.1) prelevata dall'estratto (6.1);

M = massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.12 o IX.13.

### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.5

### **Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.5

## Metodo IX.17

### Determinazione del boro (concimi nazionali)

#### 1. Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità per la determinazione del boro.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a tutti i concimi nazionali

#### 3. Principio

Il boro viene determinato per via volumetrica, per titolazione con soluzione di idrossido di sodio, in presenza di mannite.

#### 4. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata avente le medesime caratteristiche dell'acqua distillata.

- 4.1 Cloruro di bario  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , soluzione al 16%
- 4.2 Idrossido di bario in polvere
- 4.3 Pasta di cellulosa Schleicher e Schüll, o equivalente
- 4.4 Acido cloridrico concentrato ( $\rho = 1,19$ )
- 4.5 Fenolftaleina, soluzione alcolica 1%
- 4.6 Rosso metile, soluzione alcolica 0,1%
- 4.7 Idrossido di sodio, soluzione 0,05 N, esente da carbonati
- 4.8 Acido cloridrico diluito 1+ 5
- 4.9 Mannite
- 4.10 Carta da filtro da quantitativa Schleicher e Schüll, o equivalente

#### 5. Apparecchiatura

Normale attrezzatura di laboratorio ed in particolare:

- 5.1 Burette di precisione munita di dispositivo atto ad evitare l'inquinamento da anidride carbonica
- 5.2 Apparecchi di Witt, capace di contenere una beuta da 500 ml
- 5.3 Imbuto filtrante di Jena 3G1 o equivalente

#### 6. Procedimento

Pesare 2,5g (con l'approssimazione di 0,001 g) del campione preparato e trasferirli in un bicchiere da 250 ml. Aggiungere 125 ml di acqua e far bollire moderatamente per 10 minuti circa. Filtrare il liquido ancora caldo su filtro (4.9), raccogliendolo in un bicchiere da 400 ml. Lavare il residuo nel bicchiere e sul filtro, per 6 volte, con acqua bollente, quindi portare il filtrato ad un volume di almeno 200 ml con acqua e riscaldare sino ad ebollizione incipiente. Aggiungere agitando 10 ml di soluzione di cloruro di bario (4.1) fino a reazione alcalina, evitando l'eccesso di reattivo.

Far bollire nel bicchiere scoperto, per almeno un'ora, per allontanare tutta l'ammoniaca eventualmente presente. Aggiungere acqua calda, per mantenere il volume del liquido ad almeno 150 ml. Se la soluzione è colorata per la presenza di sostanze organiche, continuare l'ebollizione.

Lasciare raffreddare, aggiungere quindi 1-2 cucchiaini di pasta di cellulosa (4.3), spappolandola. Filtrare, mediante l'apparecchio di Witt (5.2), attraverso l'imbuto filtrante (5.3) sul quale è stato previamente fatto aderire un leggero strato di pasta di cellulosa, raccogliendo il filtrato in una beuta da 500 ml.

Lavare il precipitato nella beuta e sul filtro, per 6 volte, con acqua bollente.

Evitare grandi volumi di acqua di lavaggio. Neutralizzare il filtrato con acido cloridrico diluito (4.7), aggiungere quindi alcune gocce di rosso metile (43.5) e ancora acido cloridrico diluito fino a viraggio.

Aggiungere alcune palline di vetro e far bollire per 10 minuti, per allontanare l'anidride carbonica presente.

Raffreddare in corrente d'acqua fredda la beuta, coperta da un vetro da orologio, lavare il vetro da orologio, la bacchetta e le pareti della beuta e neutralizzare quindi esattamente al rosso metile con idrossido di sodio 0,05 N (4.6).

Aggiungere 20 g di mannite, 1 ml di fenolfaleina, agitare e titolare con idrossido di sodio 0,05 N. Effettuare una prova in bianco, operando esattamente come descritto per il campione.

## 7. Espressione dei risultati

$$B \% = \frac{(A - B) \times 0,00054 \times 100}{P}$$

dove:

A = millilitri di NaOH 0,05 N usati nella titolazione del campione

B = millilitri di NaOH 0,05 N usati nella prova in bianco

0,00054 = grammi di Boro corrispondenti a 1 ml di NaOH 0,05 N

P = peso del campione, in grammi

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 5/08/1986 n. 180, DM 24/03/86, Metodo M

### Posizione internazionale:

Assente

## Metodo IX.18

### Determinazione del cobalto negli estratti di concime per metodo gravimetrico con 1-nitroso-2-naftolo

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il cobalto in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.12 e IX.13 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del titolo di cobalto.

#### 3. Principio

Il cobalto III produce con il 1-nitroso-2-naftolo un precipitato rosso:  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dopo che l'estratto è stato opportunamente trattato per portare il cobalto in esso presente allo stato di cobalto III, il cobalto viene precipitato in mezzo acetico mediante una soluzione di 1-nitroso-2-naftolo. Dopo filtrazione il precipitato vien lavato ed essiccato a massa, indi pesato in quanto  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4. Reattivi

- 4.1. Soluzione di perossido d'idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$   $d_{20} = 1,11$  g/ml), 30 %.
- 4.2. *Soluzione d'idrossido di sodio, circa 2 mol/l:*  
sciogliere 8 g d'idrossido di sodio in pastiglie in 100 ml d'acqua.
- 4.3. *Soluzione d'acido cloridrico diluito, circa 6 mol/l:*  
miscelare un volume d'acido cloridrico ( $d_{20} = 1,18$  g/ml) con 1 volume d'acqua.
- 4.4. Acido acetico (99,7 %  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ( $d_{20} = 1,05$  g/ml).
- 4.5. *Soluzione d'acido acetico (1: 2), circa 6 mol/l*  
miscelare un volume d'acido acetico (4.4) con 2 volumi d'acqua.
- 4.6. *Soluzione di 1-nitroso-2-naftolo in 100 ml d'acido acetico (4.4):*  
aggiungere 100 ml d'acqua tiepida. Omogeneizzare accuratamente e filtrare immediatamente. La soluzione ottenuta va utilizzata subito.

#### 5. Apparecchiatura

- 5.1. Crogiolo filtrante P 16/ISO 4793, setto poroso 4, capacità 30 o 50 ml.
- 5.2. Stufa per essiccazione regolata a  $130 \pm 2$  °C.

#### 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

- 6.1. *Solubilizzazione del cobalto*  
Si vedano i metodi IX.12 or IX.13.

## 6.2. *Preparazione della soluzione da analizzare*

Trasferire in un beaker da 400 ml un'aliquota dell'estratto contenente non più di 20 mg di Co. Se per l'estrazione si è utilizzato il metodo IX.2 acidificare con cinque gocce d'acido cloridrico (4.3). Aggiungere circa 10 ml della soluzione di perossido d'idrogeno (4.1). Lasciare agire l'agente ossidante a freddo per 15 minuti, indi portare al volume di circa 100 ml con acqua. Coprire il beaker con un vetro d'orologio. Portare la soluzione ad ebollizione e lasciar bollire per circa 10 minuti. Raffreddare. Rendere alcalino l'ambiente aggiungendo goccia a goccia la soluzione d'idrossido di sodio (4.2) fino a quando comincia a precipitare idrossido di cobalto nero.

## 7. **Modo di operare**

Aggiungere 10 ml d'acido acetico (4.4) e portare la soluzione al volume di circa 200 ml con acqua. Riscaldare fino al punto d'ebollizione. Servendosi di una buretta aggiungere goccia a goccia 20 ml della soluzione di 1-nitroso-2-naftolo (4.6), continuando ad agitare. Completare l'operazione agitando vigorosamente per fare coagulare il precipitato.

Filtrare su crogiolo filtrante (5.1) precedentemente tarato, facendo attenzione a non provocarne l'ostruzione. Tenendo presente questo aspetto accertarsi che la soluzione rimanga sopra il precipitato per tutto il tempo necessario alla filtrazione.

Lavare il beaker con acido acetico diluito (4.5) per estrarre integralmente il precipitato, indi lavare il precipitato sul filtro con acido acetico diluito (4.5) e successivamente tre volte con acqua calda. Essiccare nella stufa (5.2) alla temperatura di  $130 \pm 2$  °C fino a massa costante.

## 8. **Espressione dei risultati**

1 mg di precipitato di  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  corrisponde a 0,096381 mg di Co.

Il titolo di cobalto (Co) nel concime è data da:

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

dove:

X = massa del precipitato in mg;

V = volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.12 o IX.13;

a = volume in ml dell'aliquota prelevata nell'ultima diluizione;

D = fattore di diluizione dell'aliquota;

M = massa in g del campione prelevato.

### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.6

### **Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.6

## Metodo IX.19

### Determinazione del rame negli estratti di concime per metodo titrimetrico

#### 1. Oggetto

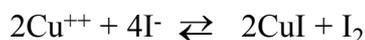
Il presente documento descrive un metodo per dosare il rame in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

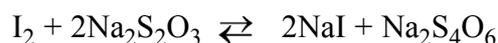
Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.12 o IX.13 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del titolo di rame.

#### 3. Principio

Gli ioni rameici vengono ridotti in ambiente acido mediante ioduro di potassio:



Lo iodio così liberato viene titolato con una soluzione di tiosolfato di sodio di titolo noto in presenza di amido in funzione d'indicatore secondo l'equazione:



#### 4. Reattivi

4.1. Acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ,  $d_{20} = 1,40$  g/ml)

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

4.3. *Soluzione di bifluoruro ammonico ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) al 10 % p/v*  
Conservare la soluzione in un recipiente di plastica.

4.4. Soluzione d'idrossido ammonico (1 + 1):  
Miscelare 1 volume d'ammoniaca ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $d_{20}$ : 0,9 g/ml) con 1 volume d'acqua.

4.5. *Soluzione standard di tiosolfato di sodio:*  
in un matraccio tarato da un litro sciogliere 7,812 g di tiosolfato di sodio pentaidrato ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) con acqua. Questa soluzione va tarata in modo da avere 1 ml = 2 mg Cu. A fini di stabilizzazione aggiungere alcune gocce di cloroformio. La soluzione va conservata in un recipiente di vetro al riparo dalla luce diretta.

4.6. Ioduro di potassio (KI)

4.7. *Soluzione di tiocianato di potassio (KSCN) (25 % p/v)*  
Conservare la soluzione in un recipiente di plastica.

4.8. *Soluzione d'amido (allo 0,5 % circa):*  
trasferire 2,5 g d'amido in un beaker da 600 ml. Aggiungere circa 500 ml d'acqua. Far bollire sotto agitazione. Raffreddare a temperatura ambiente. La soluzione si conserva solo per breve tempo. Il suo tempo di conservazione può venir prolungato dall'aggiunta di circa 10 mg d'ioduro di mercurio.

## 5. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

- 5.1. Solubilizzazione del rame
- 5.2. Si vedano i metodi IX.12 e IX.13.

## 6. Modo di operare

### 6.1. Preparazione della soluzione da titolare

Trasferire in una beuta da 500 ml una parte aliquota della soluzione d'estrazione contenente almeno 20-40 mg Cu.

Allontanare l'eccesso d'ossigeno eventualmente presente mediante una breve ebollizione. Portare al volume di circa 100 ml con acqua. Aggiungere 5 ml d'acido nitrico (4.1), portare all'ebollizione e far bollire per circa mezzo minuto.

Rimuovere la beuta dall'apparecchio per riscaldamento, aggiungere circa 3 g d'urea (4.2), riportare ad ebollizione e lasciar bollire per circa mezzo minuto.

Rimuovere dal riscaldamento ed aggiungere 200 ml d'acqua fredda. All'occorrenza raffreddare il contenuto della beuta a temperatura ambiente.

Aggiungere poco a poco la soluzione d'idrossido ammonico (4.4) fino a quando la soluzione vira la blu, indi aggiungere 1 ml in eccesso.

Aggiungere 50 ml di soluzione di bifluoruro ammonico (4.3) ed omogeneizzare.

Aggiungere 10 g d'ioduro di potassio (4.6) e portarli in soluzione.

### 6.2. Titolazione della soluzione

Trasferire la beuta su un agitatore magnetico. Introdurre la barretta nella beuta e regolare l'agitatore alla velocità desiderata. Servendosi di una buretta aggiungere la soluzione titolata di tiosolfato di sodio (4.4) fino a quando diminuisce l'intensità della colorazione bruna dovuta allo iodio liberato dalla soluzione. Introdurre 10 ml della soluzione d'amido(4.8). Continuare a titolare mediante la soluzione di tiosolfato di sodio (4.5) fino a quando il colore porpora è praticamente scomparso. Aggiungere 20 ml della soluzione di tiocianato di potassio (4.7) e continuare la titolazione fino alla completa scomparsa del colore blu-violetto. Annotare il volume di soluzione di tiosolfato impiegata.

## 7. Espressione dei risultati

1 ml di soluzione titolata di tiosolfato di sodio (4.5) corrisponde a 2 mg di Cu.

La percentuale di rame nel concime è data da:

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

dove:

X = volume in ml della soluzione di tiosolfato di sodio impiegata;

V = volume in ml dell'estratto ottenuto secondo i metodi IX.12 e IX.13;

a = volume in ml dell'aliquota;

M = massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.12 e IX.13.

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.7

### Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.7

## Metodo IX.20

### Determinazione del ferro negli estratti di concime per spettrofotometria ad assorbimento atomico

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il ferro in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.12 e IX.13 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del ferro totale e/o del ferro solubile in acqua.

#### 3. Principio

Dopo adatto trattamento e diluizione degli estratti il ferro viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 4. Reattivi

4.1. *Soluzione d'acido cloridrico circa 6 mol/l:*

Si veda il metodo IX.15, punto (4.1).

4.2. *Soluzione d'acido cloridrico circa 0,5 mol/l:*

si veda il metodo IX.15, punto (4.2).

4.3. Soluzione di perossido d'idrogeno (30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d<sub>20</sub> = 1,11 g/ml), esente da microelementi.

4.4. *Soluzioni di sale di lantanio (10 g di La per litro):*

Si veda il metodo IX.15, punto (4.3).

4.5. Soluzioni di riferimento di ferro

4.5.1. Soluzione madre di ferro (1000 µg/ml):

in un beaker da 500 ml sciogliere 1 g di filo di ferro puro, pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, in 200 ml di acido cloridrico 6 mol/l (4.1) e 15 ml di soluzione di perossido d'idrogeno (4.3). Scaldare su piastra riscaldante fino a dissoluzione completa. Lasciar raffreddare e travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1 000 ml. Portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

4.5.2. Soluzione di lavoro di ferro (100 µg/ml):

trasferire 20 ml della soluzione madre (4.5.1) in un matraccio tarato da 200 ml. Portare a volume con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

#### 5. Apparecchiatura

Spettrofotometro ad assorbimento atomico. si veda il metodo IX.15, punto (5). L'apparecchio dev'esser dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del ferro (248,3 nm).

#### 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

6.1. *Solubilizzazione del ferro*

Si vedano i metodi IX.12 e/o IX.13 nonché all'occorrenza IX.14.

## 6.2. Preparazione della soluzione campione

Si veda il metodo IX.15, punto 6.2. La soluzione campione deve contenere il 10% (v/v) di una soluzione di sale di lantanio.

## 7. Modo di operare

### 7.1. Preparazione della soluzione per la prova in bianco

Si veda il metodo IX.15, punto 7.1. La soluzione del bianco deve contenere il 10% (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2.

### 7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Si veda il metodo IX.15, punto 7.2.

Per un intervallo ottimale di determinazione compreso tra 0 e 10 µg/ml di ferro trasferire in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente 0, 2, 4, 6, 8 e 10 ml della soluzione di lavoro (4.5.2). All'occorrenza correggere la concentrazione d'acido cloridrico in modo che sia quanto più prossima possibile a quella della soluzione campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2. Portare al volume di 100 ml con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente. Queste soluzioni contengono rispettivamente 0, 2, 4, 6, 8 e 10 µg/ml di ferro.

### 7.3. Determinazione

Si veda il metodo IX.15, punto 7.3. Tarare lo spettrofotometro (5) per misure alla lunghezza d'onda di 248,3 nm.

## 8. Espressione dei risultati

Si veda il metodo IX.15, punto 8.

La percentuale di ferro nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo 10.3:

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

dove:

Fe = quantità di ferro espressa in percentuale del concime;

$x_s$  = concentrazione della soluzione campione (6.2) in µg/ml;

$x_b$  = concentrazione della soluzione per la prova in bianco (7.1) in µg/ml;

V = volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.12 o IX.13;

D = fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M = massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.12 o IX.13.

Calcolo del fattore di diluizione D: se (a1), (a2), (a3), .., (ai) e (a) sono le aliquote e (v1), (v2), (v3), .., (vi) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04, 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.8

### Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.8

## Metodo IX.21

### Determinazione del manganese negli estratti di concime per titolazione del permanganato

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il manganese in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.12 e IX.13 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del titolo di manganese.

#### 3. Principio

Gli ioni cloruro eventualmente presenti nell'estratto vengono allontanati per ebollizione dell'estratto stesso con acido solforico. Il manganese viene ossidato mediante bismutato di sodio in ambiente di acido nitrico. Il permanganato così formatosi viene ridotto mediante un eccesso di solfato ferroso. Tale eccesso viene titolato con una soluzione di permanganato di potassio.

#### 4. Reattivi

4.1. Acido solforico concentrato ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $d_{20} = 1,84$  g/ml)

4.2. *Acido solforico circa 9 mol/l:*

miscelare con cautela 1 volume d'acido solforico concentrato (4.1) con 1 volume d'acqua.

4.3. *Acido nitrico 6 mol/l:*

miscelare 3 volumi d'acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ,  $d_{20} = 1,40$  g/ml) con 4 volumi d'acqua.

4.4. *Acido nitrico 0,3 mol/l:*

miscelare 1 volume d'acido nitrico 6 mol/l con 19 volumi d'acqua.

4.5. Bismutato di sodio ( $\text{NaBiO}_3$ ) (85 %).

4.6. Farina fossile (Kieselguhr)

4.7. Acido ortofosforico, 15 mol/l ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $d_{20} = 1,71$  g/ml)

4.8. *Soluzione di solfato ferroso 0,15 mol/l:*

sciogliere 41,6 g di solfato ferroso eptaidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) in un matraccio tarato da un litro. Aggiungere 25 ml d'acido solforico concentrato (4.1) e 25 ml d'acido fosforico (4.7). Portare al volume di 1 000 ml. Omogeneizzare.

4.9. *Soluzione di permanganato di potassio 0,020 mol/l:*

pesare 3,160 g di permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ) con l'approssimazione di 0,1 mg. Scioglierli in acqua e portare al volume di 1 000 ml con acqua.

4.10. *Soluzione di nitrato d'argento 0,1 mol/l:*

sciogliere 1,7 g di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) in acqua e portare al volume di 100 ml con acqua.

## 5. Apparecchiatura

- 5.1. Crogiolo filtrante P16/ISO 4793, setto poroso 4, capacità 50 ml, montato su una beuta da filtrazione da 500 ml.
- 5.2. Agitatore magnetico

## 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

### 6.1. Solubilizzazione del manganese

Si vedano i metodi IX.12 e IX.13. Qualora non si sappia se siano presenti ioni cloruro procedere ad una prova sulla soluzione mediante una goccia della soluzione di nitrato d'argento (4.10).

- 6.2. In assenza di ioni cloruro, trasferire un'aliquota dell'estratto contenente da 10 a 20 mg di manganese in un beaker di forma allungata da 400 ml. Portare ad un volume di circa 25 ml mediante evaporazione o mediante aggiunta d'acqua. Aggiungere 2 ml d'acido solforico concentrato (4.1).

- 6.3. In presenza di ioni cloruro risulta necessario eliminarli nel modo seguente: trasferire un'aliquota dell'estratto contenente da 10 a 20 mg di manganese in un beaker di forma allungata da 400 ml. Aggiungere 5 ml d'acido solforico 9 mol/l (4.2). Sotto cappa, portare all'ebollizione su piastra riscaldante e mantenere l'ebollizione fino a quando si sviluppano abbondanti fumi bianchi. Proseguire fino ad una riduzione del volume a circa 2 ml (sottile strato di liquido sciropposo sul fondo del beaker). Lasciar raffreddare a temperatura ambiente.

Aggiungere con cautela 25 ml d'acqua e procedere ancora una volta alla prova dell'assenza di cloruri con una goccia della soluzione di nitrato d'argento (4.10). Se rimangono ancora cloruri ripetere l'operazione dopo aver aggiunto 5 ml d'acido solforico 9 mol/l (4.2).

## 7. Modo di operare

Nel beaker da 400 ml contenente la soluzione da titolare aggiungere 25 ml d'acido nitrico 6 mol/l (4.3) e 2,5 g di bismutato di sodio (4.5). Agitare vigorosamente per tre minuti sull'agitatore magnetico (5.2).

Aggiungere 50 ml d'acido nitrico 0,3 mol/l (4.4) ed agitare nuovamente. Filtrare sotto vuoto su un crogiolo (5.1) il cui fondo è stato ricoperto di farina fossile (4.6). Lavare più volte il crogiolo con l'acido nitrico 0,3 mol/l (4.4) fino all'ottenimento di un filtrato incolore.

Trasferire il filtrato e la soluzione di lavaggio in un beaker da 500 ml. Mescolare ed aggiungere 25 ml di soluzione di ferroso solfato 0,15 mol/l (4.8). Se il filtrato si colora in giallo dopo l'aggiunta del solfato ferroso aggiungere 3 ml d'acido ortofosforico 15 mol/l (4.7).

Servendosi di una buretta titolare l'eccesso di solfato ferroso mediante la soluzione di permanganato di potassio 0,02 mol/l (4.9) fino all'ottenimento di un colore rosa che risulti stabile per un minuto. Effettuare una prova in bianco nelle medesime condizioni, omettendo unicamente la soluzione da analizzare.

**Nota:** La soluzione ossidata non deve entrare in contatto con gomma.

## 8. Espressione dei risultati

1 ml di soluzione di permanganato di potassio 0,02 mol/l corrisponde a 1,099 mg di manganese (Mn).

La percentuale di manganese nel concime è data da:

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

dove:

$x_b$  = volume in ml del permanganato utilizzato per la prova in bianco;

$x_s$  = volume in ml del permanganato utilizzato per il determinazione;

V = volume in ml dell'estratto ottenuto secondo i metodi IX.12 e IX.13;

a = volume in ml dell'aliquota parte prelevata dall'estratto;

M = massa in g del campione prelevato.

**Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.9

**Posizione internazionale:**

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.9

## Metodo IX.22

### Determinazione del molibdeno negli estratti di concime per metodo gravimetrico mediante 8-idrossichinolina

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare il molibdeno in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.12 e IX.13 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del titolo di molibdeno.

#### 3. Principio

Il molibdeno viene dosato per precipitazione sotto forma di ossinato di molibdenile in condizioni prestabilite.

#### 4. Reattivi

##### 4.1. Soluzione d'acido solforico, circa 1 mol/l:

in un matraccio tarato da un litro contenente 800 ml d'acqua aggiungere con cautela 55 ml d'acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $d_{20} = 1,84$  g/ml). Omogeneizzare. Dopo raffreddamento portare al volume di un litro. Omogeneizzare.

##### 4.2. Soluzione ammoniacale diluita (1: 3):

mescolare 1 volume d'ammoniaca concentrata ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $d_{20} = 0,9$  g/ml) con 3 volumi d'acqua.

##### 4.3. Soluzione d'acido acetico diluito (1: 3):

mescolare 1 volume d'acido acetico concentrato (99,7 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $d_{20} = 1,049$  g/ml) con 3 volumi d'acqua.

##### 4.4. Soluzione di sale disodico dell'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA):

in un matraccio tarato da 100 ml sciogliere in acqua 5 g di  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Portare alla tacca di taratura ed omogeneizzare.

##### 4.5. Soluzione tampone:

in un matraccio tarato da 100 ml sciogliere in acqua 15 ml d'acido acetico concentrato e 30 g di acetato ammonico. Portare al volume di 100 ml.

##### 4.6. Soluzione di 8-idrossichinolina (ossina):

in un matraccio tarato da 100 ml sciogliere in 5 ml d'acido acetico concentrato 3 g di 8-idrossichinolina. Aggiungere 80 ml d'acqua. Aggiungere goccia a goccia la soluzione ammoniacale (4.2) fino a quando la soluzione intorbidisce, quindi aggiungere acido acetico (4.3) fino a quando la soluzione torna limpida. Portare al volume di 100 ml con acqua.

#### 5. Apparecchiatura

5.1. Crogiolo filtrante P16/ISO 4793, setto poroso 4, capacità 30 ml.

5.2. pH-metro con elettrodo di vetro

5.3. Stufa a 130-135 °C.

## 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

6.1. Preparazione della soluzione di molibdeno: si vedano i metodi IX.12 e IX.13.

## 7. Modo di operare

### 7.1. Preparazione della soluzione da analizzare

Trasferire in un beaker da 250 ml un'aliquota contenente da 25 a 100 mg di Mo. Portare al volume di 50 ml con acqua.

Portare questa soluzione a pH 5 aggiungendo goccia a goccia la soluzione d'acido solforico (4.1). Aggiungere 15 ml di soluzione EDTA (4.4), quindi 5 ml di soluzione tampone (4.5). Portare al volume di circa 80 ml con acqua.

### 7.2. Ottenimento e lavaggio del precipitato

#### 7.2.1 Ottenimento del precipitato

Riscaldare leggermente la soluzione. Mescolando in continuazione aggiungere la soluzione d'ossina (4.6). Continuare la precipitazione fino a quando non si osserva più formazione di deposito. Aggiungere un eccesso di reagente fino a quando la soluzione supernatante assume una colorazione giallastra. Di norma dovrebbe bastare una quantità pari a 20 ml. Continuare a riscaldare leggermente il precipitato per due o tre minuti.

#### 7.2.2 Filtrazione e lavaggio

Filtrare su un crogiolo filtrante (5.1). Lavare più volte con volumi da 20 ml d'acqua calda. L'acqua di lavaggio deve progressivamente diventare incolore, il che indica che non vi è più ossina.

### 7.3. Determinazione del precipitato

Essiccare il precipitato a 130-135 °C fino a massa costante (almeno un'ora). Lasciar raffreddare in un essiccatore, quindi pesare.

## 8. Espressione dei risultati

1 mg d'ossinato di molibdenile  $[\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2]$  corrisponde a 0,2305 mg di Mo.

La percentuale di molibdeno nel concime è data da:

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

dove:

X è la massa in mg del precipitato di ossinato di molibdenile;

V è il volume in ml dell'estratto ottenuto secondo i metodi IX.12 o IX.13;

a è il volume in ml dell'aliquota prelevata nell'ultima diluizione;

D è il fattore di diluizione dell'aliquota;

M è la massa in g del campione prelevato.

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.10

### Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.10

## Metodo IX.23

### Determinazione dello zinco negli estratti di concime per spettrometria ad assorbimento atomico

#### 1. Oggetto

Il presente documento descrive un metodo per dosare lo zinco in estratti di concime.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente procedimento si applica all'analisi di campioni di concimi estratti con i metodi IX.12 e IX.13 per i quali l'Allegato I E, Reg. CE 2003/2003, prescrive la dichiarazione del titolo di zinco.

#### 3. Principio

Dopo adatto trattamento e diluizione degli estratti lo zinco viene dosato per spettrofotometria ad assorbimento atomico.

#### 4. Reattivi

##### 4.1. Soluzione d'acido cloridrico circa 6 mol/l:

Si veda il metodo IX.15, punto 4.1.

##### 4.2. Soluzione d'acido cloridrico circa 0,5 mol/l:

Si veda il metodo IX.15, punto 4.2.

##### 4.3. Soluzioni di sale di lantanio (10 g di La per litro):

Si veda il metodo IX.15, punto 4.3.

##### 4.4. Soluzioni di riferimento di zinco

##### 4.4.1. Soluzione madre di zinco (1 000 µg/ml):

in un matraccio tarato da 1 000 ml sciogliere 1 g di zinco in polvere od in scaglie, pesato con l'approssimazione di 0,1 mg, in 25 ml di acido cloridrico 6 mol/l (4.1). A dissoluzione completa portare a volume con acqua ed omogeneizzare accuratamente.

##### 4.4.2. Soluzione di lavoro di zinco (100 µg/ml):

in un matraccio tarato da 200 ml diluire 20 ml della soluzione madre (4.4.1) nella soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2). Portare a volume con la medesima soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

#### 5. Apparecchiatura

##### 5.1. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

Si veda il metodo IX.15, punto 5. L'apparecchio deve essere dotato di una sorgente che emette le righe caratteristiche del manganese (213,8 nm) e di un correttore di fondo della fiamma.

#### 6. Preparazione della soluzione da sottoporre ad analisi

##### 6.1. Solubilizzazione dello zinco

Si vedano i metodi IX.12 e IX.13.

## 6.2. Preparazione della soluzione campione

Si veda il metodo IX.15, punto 6.2. La soluzione campione deve contenere il 10% (v/v) di una soluzione di sale di lantanio (4.3).

## 7. Modo di operare

### 7.1. Preparazione della prova in bianco

Si veda il metodo IX.15, punto 7.1. La soluzione campione deve contenere il 10% (v/v) della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2.

### 7.2. Preparazione delle soluzioni di taratura

Si veda il metodo IX.15, punto 7.2. Per un intervallo ottimale di determinazione compreso tra 0 e 5 µg/ml di zinco trasferire in una serie di matracci tarati da 100 ml rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml della soluzione di lavoro (4.4.2). All'occorrenza correggere la concentrazione d'acido cloridrico in modo che sia quanto più prossima possibile a quella della soluzione campione. Aggiungere in ciascun matraccio 10 ml della soluzione di sale di lantanio utilizzata al punto 6.2. Portare al volume di 100 ml con la soluzione d'acido cloridrico 0,5 mol/l (4.2) ed omogeneizzare accuratamente.

Queste soluzioni contengono rispettivamente 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 µg/ml di zinco.

### 7.3. Determinazione

Si veda il metodo IX.15, punto 7.3. Tarare lo spettrofotometro (5) per misure alla lunghezza d'onda di 213,8 nm.

## 8. Espressione dei risultati

Si veda il metodo IX.15, punto 8.

Il titolo di zinco nel concime è data da:

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

ovvero, se si è fatto uso del metodo IX.14:

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

dove:

Zn = quantità di zinco espressa in percentuale del concime;

$x_s$  = concentrazione della soluzione campione in µg/ml;

$x_b$  = concentrazione della soluzione per la prova in bianco in µg/ml;

V = volume in ml dell'estratto ottenuto secondo il metodo IX.12 o IX.13;

D = fattore corrispondente alla diluizione effettuata al punto 6.2;

M = massa in g del campione prelevato secondo i metodi IX.12 o IX.13.

*Calcolo del fattore di diluizione D:*

se (a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>), (a<sub>3</sub>), ..., (a<sub>i</sub>) e (a) sono le aliquote e (v<sub>1</sub>), (v<sub>2</sub>), (v<sub>3</sub>), ..., (v<sub>i</sub>) e (100) i volumi in ml corrispondenti alle loro rispettive diluizioni, il fattore di diluizione D è dato da:

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

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 15/01/04 , 2° Serie Speciale, n. 4, Metodo 10.11

### Posizione internazionale:

Regolamento CE n. 2003 del 13/10/2003, Allegato IV, Metodo 10.11

## Metodo IX.24

### Determinazione contemporanea del rame, manganese, zinco, cobalto, ferro e molibdeno per via spettrofotometrica

#### 1. Oggetto

Il presente metodo fissa le modalità per la determinazione del rame, manganese, zinco, cobalto, ferro e molibdeno.

#### 2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica ai fertilizzanti nazionali.

#### 3. Principio

Solubilizzazione dei microelementi per attacco con acido cloridrico e determinazione spettrofotometrica per assorbimento atomico.

#### 4. Reattivi

Nel corso dell'analisi impiegare acqua distillata o demineralizzata di purezza equivalente e reattivi di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Acido cloridrico concentrato ( $r = 1,19$ )

4.3. Acido cloridrico, soluzione 0,5 N

4.4. Acido cloridrico, soluzione 0,1 N

4.5. Soluzioni standard dei microelementi

4.5.1. Soluzione standard di Rame (1 mg Cu/ml)

Sciogliere 1,000 g di rame in polvere in 10 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare sino a secchezza e portare a 1L con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.2. Soluzione standard di Manganese (1 mg Mn/ml)

Sciogliere 1,582 g di  $MnO_2$  in 5 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare sino a secchezza e portare a 1L con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.3. Soluzione standard di Zinco (1 mg Zn/ml)

Sciogliere 1,000 g di Zinco metallico puro in 10 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare sino a secchezza e portare a 1L con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.4. Soluzione standard di Cobalto (1 mg Co/ml)

Sciogliere 1,000 g di Cobalto puro in 10 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare sino a secchezza e portare a 1L con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.5. Soluzione standard di Ferro (1 mg Fe/ml)

Sciogliere 1,000 g di Ferro metallico puro in 10 ml di acido cloridrico concentrato, evaporare sino a secchezza e portare a 1L con acido cloridrico 0,1 N.

4.5.6. Soluzione standard di Molibdeno (1 mg Mo/ml)

Sciogliere 1,500 g di  $MoO_3$  (anidride molibdica) in 25 ml di acido cloridrico concentrato e diluire a 1L con acqua. Conservare in bottiglia di polietilene.

Diluendo opportunamente le soluzioni standard sopra elencate con acido cloridrico 0,1

N, si preparano almeno 4 soluzioni standard diluite e si costruiscono le curve di taratura per ciascun elemento.

E' necessario tener conto delle istruzioni fornite con l'apparecchiatura per determinare le concentrazioni delle soluzioni standard diluite, nonché per eliminare eventuali interferenze.

## **5. Apparecchiatura**

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione certificata almeno equivalente alla classe "B", meglio se di classe "A".

- 5.1. Spettrofotometro di assorbimento atomico
- 5.2. Lampade a catodo cavo, specifiche per ciascun elemento
- 5.3. Gas di alimentazione (Aria / Acetilene).

## **6. Procedimento**

Sciogliere, in un bicchiere da 150/200 ml, 1 g del campione preparato con 10 ml di acido cloridrico concentrato.

Far bollire ed evaporare la soluzione sino a secchezza su piastra riscaldata.

Ridisciogliere il residuo con 20 ml di acido cloridrico 0,5 N, facendo bollire moderatamente, se necessario.

Filtrare quantitativamente in matraccio tarato da 100 ml, lavando il bicchiere ed il filtro più volte con acqua, agitare e portare a volume.

Dopo aver ottimizzato lo strumento per l'elemento in esame, effettuare la misura della soluzione, direttamente o dopo conveniente diluizione con acido cloridrico 0,1 N.

## **7. Espressione dei risultati**

Il risultato si esprime in g per 100 g di campione e si calcola, tenendo conto della diluizione, dalla curva di taratura di ciascun elemento.

### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 5/08/1986 n. 180, DM 24/03/86, Metodo N

### **Posizione internazionale:**

Assente

## Metodo IX.25

### Determinazione del rame e zinco estraibili con DTPA nei fertilizzanti organici

#### 1. Oggetto

Descrizione di un metodo per la determinazione di zinco e rame estraibili con acido dietileltri-aminopentaacetico (DTPA).

#### 2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a quei fertilizzanti organici per i quali è prevista la dichiarazione del contenuto in rame e zinco estraibili con DTPA.

#### 3. Principio

Il metodo prevede l'estrazione dei metalli con una soluzione, tamponata a pH 7,3, a base di DTPA (acido dietileltri-aminopentaacetico), calcio cloruro e trietanolammina. La determinazione dei cationi viene effettuata per via spettrofotometrica ad assorbimento atomico.

#### 4. Reattivi

Nel corso dell'analisi impiegare acqua distillata o demineralizzata di purezza  $7,3 \pm 0,05$  con HCl (4.2.). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

##### 4.1. Soluzione per la preparazione degli standard

Sciogliere 29,84 g di trietanolammina in 900 ml di acqua, aggiungere 3,94 g di DTPA e 2,94 g di calcio cloruro biidrato, solubilizzare e correggere il pH a  $7,3 \pm 0,05$  con HCl (4.2.). Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

##### 4.2. Zinco, soluzione a 1000 mg/l di Zn

Pesare 1,000 g di zinco metallico purissimo con la precisione di 1 mg e porlo in un beaker da 250 ml. Aggiungere lentamente 50 ml di acido cloridrico (4.2.). Lasciare reagire a temperatura ambiente per 30 min. e quindi completare la dissoluzione ponendo il beaker su piastra calda. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

##### 4.3. Rame, soluzione a 1000 mg/l di Cu

Pesare 1,000 g di rame metallico purissimo con la precisione di 1 mg e porlo in un beaker da 250 ml. Aggiungere lentamente 50 ml di acido nitrico (4.5.). Lasciare reagire a temperatura ambiente per 30 min. e quindi completare la dissoluzione ponendo il beaker su piastra calda. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

##### 4.4. Soluzione standard intermedia a 100 mg/l di Zn e Cu

Dalle soluzioni 4.9. e 4.10. prelevare esattamente 100 ml di ciascuno standard, trasferendo le aliquote in un matraccio tarato da 1000 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare.

##### 4.12. Soluzione standard di lavoro

Dalla soluzione 4.11. prelevare con buretta di precisione le aliquote sottoindicate, ponen-

dole in matracci tarati da 500 ml. Aggiungere a ciascun matraccio 250 ml della soluzione 4.8. e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le soluzioni così ottenute hanno le concentrazioni sotto riportate.

Aliquote da prelevare (ml)			
Soluzione	2,5	5	10
Concentrazioni raggiunte			
Zinco	0,5	1	2
Rame	0,5	1	2

## 5. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura di laboratorio, ed in particolare:

- 5.1. pHmetro dotato di elettrodo di misura del pH.
- 5.2. Agitatore rotante a 40 rpm o agitatore oscillante a 120-140 cicli/minuto.
- 5.3. Spettrofotometro ad assorbimento atomico.
- 5.4. Filtri esenti da metalli del tipo Whatman 42.
- 5.5. Lampada a catodo cavo per il rame.
- 5.6. Lampada a catodo cavo per lo zinco.
- 5.7. Gas di alimentazione (aria-acetilene).

## 6. Procedimento

Pesare 3 g di campione con la precisione di 1 mg, preparato secondo il metodo I.4, in un matraccio da 250 ml.

Aggiungere 100 ml di soluzione estraente (4.7.), agitare per 2 h a  $20 \pm 1$  °C e filtrare in contenitori di plastica muniti di tappo.

Preparare la curva di taratura allo spettrofotometro di assorbimento atomico, utilizzando per le misure una fiamma aria-acetilene e le seguenti lunghezze d'onda:

Rame	324,8 nm
Zinco	213,9 nm

Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra la assorbanza e la concentrazione delle soluzioni standard di cui al punto 4.12.

Utilizzare, quando possibile, la correzione per gli assorbimenti non specifici.

Predisporre sullo strumento la lampada specifica per l'elemento da dosare, selezionando la lunghezza d'onda sopra riportata.

Azzerare lo spettrofotometro con la soluzione estraente (4.7.).

Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni standard e costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata, in ordinata le assorbanze ed in ascissa le relative concentrazioni.

Dosaggio.

Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni in esame dopo avere effettuato, se necessario, le eventuali diluizioni con la soluzione estraente.

Riportare i valori di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

## 7. Espressione dei risultati

Il contenuto di rame e zinco si esprime: in mg/kg con:

- una cifra decimale se la concentrazione è compresa tra 2 e 20 mg/kg;
- nessuna cifra decimale se la concentrazione è superiore a 20 mg/kg.

Effettuare i calcoli utilizzando la seguente espressione:

$$C = \frac{A \cdot D \cdot 1000}{P}$$

dove :

C = concentrazione del metallo nel campione, espressa in mg/kg

A = concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di taratura

D = fattore di diluizione

P = massa del campione sottoposto ad analisi, espressa in grammi.

## 8. Limiti di rilevabilità

Nelle condizioni sopra riportate, i limiti di rilevabilità sono rispettivamente 2 mg/kg e 5 mg/kg per zinco e rame.

### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 29/03/93 n.73, DM 10/03/93, Suppl. n.3

### **Posizione internazionale:**

Assente

## Metodo IX.26

### Determinazione di cadmio, cromo, rame, nichel e zinco totali (estrazione con acqua regia)

#### 1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione di Cadmio, Cromo, Rame, Nichel e Zinco estraibili mediante trattamento con acqua regia.

#### 2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile ai concimi nazionali, agli ammendanti ed ai correttivi.

#### 3. Principio

La solubilizzazione dei metalli viene effettuata con soluzione nitrico-cloridrica a caldo.

La determinazione dei metalli estratti viene effettuata mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma.

Gli elementi normalmente presenti nei fertilizzanti non creano significative interferenze in questa determinazione.

#### 4. Reattivi

Nel corso dell'analisi impiegare acqua distillata o demineralizzata di purezza equivalente e reattivi di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Acido cloridrico concentrato HCl al 37% ( $\rho = 1,186$ )

4.2. *Acido cloridrico, soluzione 1:1*

Diluire 500 ml di acido cloridrico (4.1.) con 500 ml di acqua.

4.3. *Acido cloridrico, soluzione 10 ml/l*

Diluire 10 ml di acido cloridrico (4.1.) in un matraccio tarato da 1000 ml con acqua fino a volume.

4.4. Acido nitrico concentrato, HNO<sub>3</sub> al 65% ( $\rho = 1,40$ )

4.5. *Acido nitrico, soluzione 1:1*

diluire 500 ml di acido nitrico (4.4.) con 500 ml di acqua.

4.6. *Acido nitrico, soluzione 10 ml/l:*

Diluire 10 ml di acido nitrico (4.4.) in un matraccio tarato da 1000 ml con acqua fino a volume.

4.7. *Soluzione di lantanio (10 g/l).*

Utilizzare tale reattivo per il dosaggio dello zinco. Porre, in un matraccio tarato da 1 l, 11,73 g di lantanio ossido (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), unitamente a 150 ml di acqua. Aggiungere quindi con cautela 100 ml di acido cloridrico al 37% (4.1), mescolare e portare a volume di 1 l con acqua.

4.8. *Cadmio, soluzione di riferimento a 1000 mg/l di Cd*

Pesare 1,000 g di cadmio metallico purissimo in un bicchiere da 250 ml. Aggiungere lentamente 50 ml di acido cloridrico 1:1 (4.2.), far reagire a temperatura ambiente per 30 min. e quindi completare la dissoluzione ponendo il bicchiere su piastra calda. Travasare

quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acido cloridrico 10 ml/l (4.3.). Tappare ed omogeneizzare.

4.9. *Cromo, soluzione di riferimento a 1000 mg/l di Cr*

Pesare 3,735 g di potassio cromato, ( $K_2CrO_4$ ), previamente essiccato a 130°C per due ore, in un matraccio tarato da 1000 ml, solubilizzare e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

4.10. *Rame, soluzione di riferimento a 1000 mg/l di Cu*

Pesare 1,000 g di rame metallico purissimo in un bicchiere da 250 ml, aggiungere lentamente 50 ml di acido nitrico 1:1 (4.5.), far reagire a temperatura ambiente per 30 min. e quindi completare la dissoluzione ponendo il bicchiere su piastra calda. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acido nitrico 10 ml/l (4.6.). Tappare ed omogeneizzare.

4.11. *Nichel, soluzione di riferimento a 1000 mg/l di Ni*

Pesare 1,000 g di nichel metallico purissimo in un bicchiere da 250 ml, aggiungere lentamente 50 ml di acido nitrico 1:1 (4.5.), far reagire a temperatura ambiente per 30 min. e quindi completare la dissoluzione ponendo il bicchiere su piastra calda. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acido nitrico 10 ml/l (4.6.). Tappare ed omogeneizzare.

4.12. *Zinco, soluzione di riferimento a 1000 mg/l di Zn*

Pesare 1,000 g di zinco metallico purissimo in un bicchiere da 250 ml, aggiungere lentamente 50 ml di acido cloridrico 1:1 (4.2.), far reagire a temperatura ambiente per 30 min. e quindi completare la dissoluzione ponendo il bicchiere su piastra calda. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acido cloridrico 10 ml/l (4.3.). Tappare ed omogeneizzare.

**Nota:** E' possibile utilizzare, in alternativa, soluzioni standard in commercio a titolo garantito (1000 mg/l) di Cadmio, Cromo, Rame, Nichel e Zinco.

4.13. *Soluzioni di riferimento intermedie*

Prelevare, con buretta di precisione, dalle soluzioni di riferimento, le aliquote indicate nella seconda colonna della tabella 1 ponendole in un solo matraccio da 500 ml. Portare a volume con acqua, tappare ed omogeneizzare. La soluzione così ottenuta ha le concentrazioni indicate nella terza colonna della tabella 1.

**Tabella 1.** Soluzione di riferimento intermedia

Soluzione di riferimento	Aliquota da prelevare (ml)	Concentrazione raggiunta
4.08	12,5	25 mg/l Cd
4.09	25,0	50 mg/l Cr
4.10	25,0	50 mg/l Cu
4.11	25,0	50 mg/l Ni
4.12	12,5	25 mg/l Zn

4.14. *Soluzioni di riferimento finali*

Prelevare, con buretta di precisione, dalle soluzioni riportate in 4.13., le tre aliquote indicate in tabella 2, ponendole in altrettanti matracci tarati da 500 ml. Aggiungere a ciascun matraccio 1 ml di acido nitrico concentrato (4.4.).

Nel caso della soluzione 4.12., aggiungere 10 ml di soluzione di lantanio 10 g/l (4.8.).

Portare quindi a volume di 500 ml con acqua. Tappare ed omogeneizzare.

Le soluzioni ottenute sono stabili per circa un mese ed hanno le concentrazioni indicate nella tabella 2.

**Tabella 2.** Soluzioni di riferimento finali

Metallo	Concentrazione raggiunta, mg/l		
	Aliquota da prelevare		
	10 ml	20 ml	40 ml
Cd	0,5	1,0	2,0
Cr	1,0	2,0	4,0
Cu	1,0	2,0	4,0
Ni	1,0	2,0	4,0
Zn	0,5	1,0	2,0

## 5. Apparecchiatura

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione certificata almeno equivalente alla classe "B", meglio se di classe "A".

- 5.1. Piastra riscaldante.
- 5.2. Refrigerante di Liebig.
- 5.3. Spettrofotometro per assorbimento atomico, dotato di correttore del fondo.
- 5.4. Lampade a catodo cavo per gli elementi da determinare.
- 5.5. Gas per l'alimentazione della fiamma (aria o protossido di azoto e acetilene).

## 6. Procedimento

### 6.1. Dissoluzione del campione

Pesare 5 g di campione, preparato secondo quanto previsto dal Metodo A riportato nella Parte II della raccolta dei metodi ufficiali di analisi, in beuta di Erlenmeyer da 250 ml con collo smerigliato, umettare il campione con pochi ml di acqua, aggiungere 21 ml di HCl (4.1.) e 7 ml di HNO<sub>3</sub> (4.4.).

Applicare il refrigerante (5.2.) e lasciare a riposo una notte.

Scaldare per due ore su piastra (5.1.) in modo che la zona di riflusso si collochi a circa 1/3 della lunghezza della canna del refrigerante.

Interrompere il riscaldamento, lasciare a riposo fino a cessata ebollizione e lavare la canna del refrigerante con 10 ml di acido nitrico soluzione (4.6.).

Travasare quantitativamente la sospensione in matraccio tarato da 100 ml, raffreddare e portare a volume con acqua.

Omogeneizzare accuratamente, lasciare decantare e sottoporre ad analisi la fase liquida.

Preparare contemporaneamente una prova in bianco con i soli reagenti.

### 6.2. Curva di taratura

Preparare la curva di calibrazione utilizzando le seguenti lunghezze d'onda:

Cadmio	228,8 nm
Cromo	357,9 nm
Rame	324,8 nm
Nichel	232,0 nm
Zinco	213,9 nm

Predisporre sullo strumento la lampada specifica per l'elemento da dosare selezionando la lunghezza d'onda sopra riportata.

Azzerare lo spettrofotometro con una soluzione preparata diluendo 1 ml di acido nitrico concentrato (4.4.) a 500 ml con acqua.

Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni di riferimento e costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata in ordinata le assorbanze ed in ascissa le relative concentrazioni.

**Avvertenze:** Per l'analisi del cromo utilizzare una fiamma protossido di azoto-acetilene. Per gli altri elementi la fiamma aria-acetilene.

Definire per lo strumento in dotazione condizioni tali da rispettare la proporzionalità tra l'assorbanza e la concentrazione delle soluzioni di cui al punto 4.14.

### 6.3. *Dosaggio*

Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni in esame dopo avere effettuato, se necessario, le eventuali diluizioni.

Riportare i valori di assorbanza sulla curva di calibrazione e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

## 7. **Espressione dei risultati**

La quantità di metalli estratti, presente nel campione in esame ed espressa come milligrammi di singolo metallo (C) per chilogrammo, viene calcolata applicando la seguente espressione:

$$C = \frac{A \cdot V \cdot D \cdot 1000}{P}$$

dove :

C = concentrazione del metallo nel campione, espressa in mg/kg

A = concentrazione del metallo, espressa in mg/l, ricavata dalla curva di calibrazione

V = volume, espresso in litri, della soluzione in esame (= 0,1)

D = fattore di diluizione

P = massa del campione sottoposto ad analisi, espressa in grammi.

**Nota:**

- Riportare il dato analitico con una cifra decimale se la concentrazione è compresa tra 1 e 20 mg/kg
- Riportare il dato analitico senza cifra decimale se la concentrazione è superiore a 20 mg/kg

## 8. **Limiti di rilevabilità**

Nelle condizioni di riferimento riportate nel presente metodo, i limiti di rilevabilità sono i seguenti:

Cadmio	1 mg/kg
Cromo	8 mg/kg
Rame	2 mg/kg
Nichel	8 mg/kg
Zinco	1 mg/kg

**Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 19/09/02 n.220, DM 17/06/02, Suppl. n.7

**Posizione internazionale:**

Assente

## Metodo IX.27

### Determinazione del piombo totale nei fertilizzanti

#### 1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione del piombo totale, considerando come tale il piombo estraibile con acqua regia.

#### 2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile ai concimi nazionali, agli ammendanti ed ai correttivi.

#### 3. Principio

La solubilizzazione del metallo viene effettuata con soluzione nitrico-cloridrica a caldo. La determinazione del metallo estratto viene effettuata mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma.

#### 4. Reattivi

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o demineralizzata di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Acido cloridrico, HCl, al 37% ( $\rho = 1,186$ ).

4.2. Acido nitrico, HNO<sub>3</sub>, al 65% ( $\rho = 1,40$ ).

4.3. Acido nitrico, HNO<sub>3</sub>, soluzione 1:1  
Diluire 500 ml di HNO<sub>3</sub> (4.2.) con 500 ml di acqua.

4.4. *Acido nitrico, HNO<sub>3</sub>, soluzione 10 ml/l*  
Diluire 10 ml di HNO<sub>3</sub>, (4.2.) in un matraccio tarato da 1000 ml con acqua sino a volume.

4.5. *Piombo, soluzione standard a 1000 mg/l di Pb*  
Pesare g 1 di piombo metallico purissimo con la precisione di 1 mg e porlo in un beaker da 250 ml. Aggiungere lentamente 50 ml di HNO<sub>3</sub> (4.3.), far reagire a temperatura ambiente per 30' e quindi completare la dissoluzione ponendo il beaker su piastra calda. Travasare quantitativamente in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con HNO<sub>3</sub> (4.4.). Tappare e omogeneizzare.

#### Nota:

E' possibile utilizzare, in alternativa, una soluzione standard di Piombo in commercio a titolo garantito (1000 mg/l).

4.6. *Soluzione di riferimento intermedia*  
Dalla soluzione (4.5.) prelevare con una buretta da 50 ml (div. 1/10), 50 ml da trasferire in un matraccio da 500 ml. Portare a volume con HNO<sub>3</sub> (4.4.) ed omogeneizzare. La soluzione contiene 100 mg/l di Pb.

4.6.1. Soluzioni di riferimento finali  
Dalla soluzione 4.6. prelevare con una buretta da 50 ml 10-20-30 ml da trasferire in altrettanti matracci da 250 ml. Aggiungere a ciascun matraccio 5 ml di HNO<sub>3</sub> (4.2.) e portare a volume con acqua. Tappare ed omogeneizzare. Le soluzioni ottenute contengo-

no rispettivamente 4-8-12 mg/l di Pb. Se conservate in bottiglie di politene, le soluzioni sono stabili un mese.

## 5. Apparecchiatura

- 5.1. Piastra riscaldante.
- 5.2. Refrigerante di Liebig.
- 5.3. Spettrofotometro ad assorbimento atomico dotato di sistema di correzione del fondo.
- 5.4. Lampada a catodo cavo per piombo.
- 5.5. Gas per l'alimentazione della fiamma (protossido di azoto - acetilene).

## 6. Procedimento

- 6.1. *Preparazione del campione per l'analisi*  
Preparare il campione secondo quanto previsto dal Metodo A riportato nella Parte II della raccolta dei metodi ufficiali di analisi.
- 6.2. *Dissoluzione del campione*  
Pesare 5 g di campione in beuta da 250 ml con collo smerigliato, umettare il campione con pochi ml di acqua, aggiungere 21 ml di HCl (4.1.) e 7 ml di HNO<sub>3</sub> (4.2.). Applicare il refrigerante e lasciare a riposo una notte. Scaldare per 2 ore su piastra (5.1.) in modo che la zona di riflusso si collochi a circa 1/3 della lunghezza della canna del refrigerante. Interrompere il riscaldamento, lasciare a riposo fino a cessata ebollizione e lavare la canna del refrigerante con 10 ml di HNO<sub>3</sub> (4.4.). Travasare quantitativamente la sospensione in un matraccio da 100 ml, raffreddare e portare a volume con acqua. Omogeneizzare accuratamente, filtrare su filtro a basso contenuto di ceneri scartando le prime frazioni filtrate e quindi sottoporre ad analisi la fase limpida. Preparare contemporaneamente un bianco con i soli reattivi.
- 6.3. *Curva di taratura*  
Predisporre sullo strumento la lampada specifica del piombo selezionando la lunghezza d'onda di 217 nm ed attivare il sistema di correzione del fondo. Azzerare lo strumento con la soluzione in bianco.  
Rilevare le assorbanze delle soluzioni di riferimento (4.6.1.) e costruire la curva di taratura riportando su carta millimetrata, in ordinata le assorbanze ed in ascissa le relative concentrazioni.
- 6.4. *Dosaggio*  
Rilevare di seguito le assorbanze delle soluzioni in esame dopo avere effettuato, se necessario, le eventuali diluizioni.  
Riportare i valori di assorbanza sulla curva di taratura e leggere i corrispondenti valori di concentrazione.

## 7. Espressione dei risultati

Il contenuto di Pb si esprime in mg/kg, con arrotondamento all'unità e viene calcolato utilizzando la seguente espressione:

$$Pb = \frac{A \cdot V \cdot D \cdot 1000}{P}$$

dove:

A = concentrazione del metallo, espresso in mg/l, ricavata dalla curva di taratura;

V = volume, espresso in litri, della soluzione in esame;

D = fattore di diluizione;

P = massa del campione sottoposto ad analisi, espressa in grammi.

## **8. Limiti di rilevabilità**

Nelle condizioni standard sopra riportate, il limite di rilevabilità del Pb è pari a 8 mg/kg. Alla concentrazione di 30 mg/kg, i valori di analisi replicate devono essere compresi nell'intervallo  $30 \pm 3$  mg/kg. Nel caso di variabilità più elevata, occorre ripetere l'analisi ripartendo dalla pesata.

### **Posizione nazionale:**

Gazzetta Ufficiale del 19/09/02 n.220, DM 17/06/02, Suppl. n.7

### **Posizione internazionale:**

Assente

## Metodo IX.28

### Determinazione del cromo esavalente (CrVI) nei fertilizzanti contenenti sostanza organica

#### 1. Oggetto

Il presente documento fissa un metodo per la determinazione del cromo esavalente nei fertilizzanti contenenti sostanza organica sotto forma di cromati e/o bicromati in concentrazione superiore a 0,5 mg/kg come Cr(VI).

#### 2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile ai fertilizzanti contenenti sostanza organica.

#### 3. Principio

Il cromo esavalente di un fertilizzante viene estratto in acqua e successivamente determinato sulla soluzione filtrata mediante reazione colorimetrica con *s*-difenilcarbazide per via spettrofotometrica a 540 nm.

#### 4. Reattivi

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua deionizzata o demineralizzata di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

4.1. *s*-difenilcarbazide [CO(NHNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], peso molecolare = 242,28.

4.2. Acido fosforico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% (ρ = 1,7 g/ml).

4.3. Etanolo, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 95%.

4.4. Bicromato di potassio, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> > 99% (p/p).

4.5. *Soluzione di s-difenilcarbazide.*

4.5.1. Soluzione A

In un matraccio da 500 ml aggiungere 150 ml di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% (4.2.) a 300 ml di acqua deionizzata, raffreddare e portare a volume con acqua deionizzata.

4.5.2. Soluzione B

Pesare 200 mg di *s*-difenilcarbazide (4.1.) in un matraccio tarato da 100 ml e aggiungere 80 ml di etanolo (4.3.), agitare fino a completa dissoluzione e portare a volume con etanolo (4.3.).

4.5.3. Soluzione C

Prelevare 400 ml della soluzione A (4.5.1.) e travasare in bottiglia di vetro scuro, quindi aggiungere lentamente la soluzione B (4.5.2.) agitando continuamente. La soluzione finale ottenuta non deve presentare alcuna colorazione, altrimenti occorre ripetere la preparazione delle soluzioni 4.5.1. (Sol. A) e 4.5.2. (Sol. B). Questa soluzione deve essere conservata in frigorifero (4 °C) in bottiglia scura e per un periodo non superiore a 3-4 giorni.

4.6. *Soluzione standard di Cr(VI).*

4.6.1. Sale di K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (4.4.)

Essiccare in stufa a 105 °C il bicromato di potassio (4.4.) fino a peso costante (2 ore possono considerarsi sufficienti).

- 4.6.2. Soluzione madre di Cr(VI) (20 mg/l)  
Pesare 56,55 mg di  $K_2Cr_2O_7$  essiccato (4.6.1.), porlo in matraccio tarato da 1000 ml, aggiungere circa 800 ml di acqua deionizzata, sciogliere il sale e quindi portare a volume con acqua deionizzata.
- 4.6.3. Soluzione madre diluita di Cr(VI) (2 mg/l)  
Diluire 1:10 (v/v) la soluzione madre di  $K_2Cr_2O_7$  (4.6.2.).

## 5. Apparecchiatura

Nel corso dell'analisi utilizzare corrente attrezzatura e vetreria da laboratorio e in particolare:

- 5.1. Spettrofotometro per misure nel campo del visibile munito di vaschette con cammino ottico da 1 cm, oppure colorimetro a filtri con massimo di trasparenza ottica attorno a 540 nm, munito di vaschette con cammino ottico da 1 cm.
- 5.2. Bilancia analitica.
- 5.3. Stufa per umidità (105 °C).
- 5.4. Filtri da 0,45  $\mu$ m.
- 5.5. Pompa a vuoto.
- 5.6. Agitatore meccanico.
- 5.7. Tubi da centrifuga da 200 ml.

## 6. Procedimento

- 6.1. *Curva di calibrazione del Cr(VI).*  
Si consiglia di preparare la curva di calibrazione con quantità crescenti di Cr(VI) a partire dalla concentrazione di 20  $\mu$ g di Cr(VI)/l.  
Preparare la curva di calibrazione con 1 - 2,5 - 5 - 10 - 15 e 20  $\mu$ g di Cr(VI) per campione, corrispondenti a concentrazioni di 20, 50, 100, 200, 300 e 400  $\mu$ g/l di Cr(VI);  
Aggiungere 0,5; 1,25; 2,5; 5; 7,5; 10, ml di soluzione madre diluita di Cr esavalente (4.6.3.) in matracci da 50 ml, aggiungere acqua deionizzata fino a circa 40 ml dove necessario, quindi aggiungere 5 ml di soluzione C (4.5.3.) contenente *s*-difenilcarbazide, miscelare accuratamente, portare a volume con acqua deionizzata e quindi miscelare nuovamente. Lasciare riposare per circa 40 minuti e procedere alla lettura spettrofotometrica a  $\lambda = 540$  nm utilizzando possibilmente cuvette da 1 cm di spessore leggendo i campioni contro una soluzione di riferimento (bianco A).  
Il bianco A deve essere preparato come segue: in un matraccio tarato da 50 ml, aggiungere 40 ml di acqua deionizzata e aggiungere 5 ml di soluzione C (4.5.3.), miscelare accuratamente, portare a volume con acqua deionizzata e omogeneizzare nuovamente.
- 6.2. *Estrazione del Cr(VI).*  
Pesare 5 g di campione, preventivamente macinato e setacciato a 0,45 mm secondo quanto previsto dal metodo «Preparazione del campione per l'analisi» (D.M. 24 marzo 1986), porlo in un tubo da centrifuga da 200 ml e quindi aggiungere 100 ml di acqua deionizzata (rapporto campione:acqua = 1:20). Agitare il campione per 2 ore a temperatura ambiente e circa 100 oscillazione per minuto, quindi filtrare su carta da filtro tipo Whatman n. 42, oppure centrifugare a 2500 rpm per 20 minuti e filtrare a 0,45  $\mu$ m per rimuovere eventuali particelle in sospensione.
- 6.3. *Determinazione del Cr(VI) negli estratti.*  
In matraccio tarato da 50 ml aggiungere 40 ml di estratto (6.2.), quindi 5 ml di

soluzione C (4.5.3.), miscelare accuratamente, portare a volume con acqua deionizzata e omogeneizzare nuovamente. Lasciare riposare per circa 30 minuti e procedere alla lettura spettrofotometrica a  $\lambda = 540$  nm utilizzando possibilmente cuvette da 1 cm di spessore leggendo i campioni contro una soluzione di riferimento (bianco B).

Il bianco B : in un matraccio da 50 ml aggiungere 40 ml dell'estratto del campione impiegato per la reazione colorimetrica e portare a volume con acqua deionizzata, omettendo così solo l'aggiunta della *s*-difenilcarbazide (questo serve per eliminare le possibili sovrastime determinate dalle sostanze colorate presenti nell'estratto che assorbono a 540 nm).

La soluzione colorata così ottenuta è stabile per almeno 6 ore.

## 7. Espressione dei risultati

I risultati ottenuti si esprimono utilizzando la seguente espressione:

$$\text{Cr(VI)} (\mu\text{g/g/mg/kg}) = \frac{\mu\text{g di Cr(VI) dell'estratto} \times D}{\text{peso del campione (g)}}$$

dove:

D = fattore di diluizione = volume dell'estraente/volume prelevato per la determinazione (in questo caso:  $100:40 = 2,5$ )

**Nota:** La concentrazione di 0,5 mg/kg di Cr(VI) corrisponde al limite di sensibilità strumentale. Conseguentemente, per valori inferiori a tale limite, quindi non rilevabili, è possibile utilizzare la dicitura "assenza di Cr(VI)".

*Interferenze* - Sostanze ossidabili (sostanze organiche,  $\text{Fe}^{++}$ , ecc.) possono ridurre il Cr(VI) solubilizzato a Cr(III), dando perciò risultati in difetto. Tale possibile riduzione viene limitata operando l'estrazione e la determinazione del Cr(VI) in tempi brevi. La reazione sulla quale si basa la determinazione del Cr(VI) nel filtrato è assai specifica tanto che alla lunghezza d'onda di 540 nm le interferenze sono praticamente trascurabili con una banda passante dello strumento sufficientemente stretta. Tuttavia, interferenze positive possono essere costituite dai sali di mercurio (Hg) e di molibdeno Mo(VI) che reagiscono con la *s*-difenilcarbazide dando luogo a complessi colorati; in ogni modo la debole intensità della colorazione consente di tollerare concentrazioni dell'interferente fino a 200 mg/l. Causa d'interferenza negativa può essere costituita dalla presenza di sostanze ossidanti, come  $\text{NO}_3$  (per concentrazioni superiori a 5 mg/l) e cloro libero (per concentrazioni superiori a 2 mg/l) che provocano decomposizione del complesso colorato.

### Posizione nazionale:

Gazzetta Ufficiale del 21/05/03 n.116, DM 8/05/03,, Suppl. n.8

### Posizione internazionale:

Assente