

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA GOSPODARKI

z dnia 30 maja 2001 r.

w sprawie szczegółowego sposobu zamieszczania informacji dotyczącej identyfikacji nawozów, sposobu ich pakowania, dopuszczalnych tolerancji zawartości składników nawozowych w nawozach mineralnych, sposobu pobierania próbek i metod badania nawozów mineralnych oraz wartości zanieczyszczeń.

Na podstawie art. 10 ustawy z dnia 26 lipca 2000 r. o nawozach i nawożeniu (Dz. U. Nr 89, poz. 991) zarządza się, co następuje:

§ 1. Określa się:

- 1) szczegółowy sposób zamieszczania informacji dotyczącej identyfikacji nawozów, o której mowa w art. 8 ust. 2 pkt 1 ustawy z dnia 26 lipca 2000 r. o nawozach i nawożeniu, zwanej dalej „ustawą o nawozach i nawożeniu”, oraz sposób pakowania nawozów umożliwiające ochronę ich jakości i zapobieganie niekorzystnemu wpływowi nawozu na zdrowie ludzi i zwierząt oraz na środowisko,
- 2) dopuszczalne tolerancje zawartości składników nawozowych, wynikające ze zmienności parametrów produkcji,
- 3) sposób pobierania próbek i metody badań nawozów mineralnych na potrzeby kontroli jakości, zapewniające odzwierciedlenie parametrów fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych nawozów oraz wartości zanieczyszczeń.

§ 2. 1. Informacja dotycząca identyfikacji nawozów powinna być zamieszczona na każdym opakowaniu lub etykiecie dołączonej do nawozu wprowadzanego do obrotu, a w przypadku nawozów luzem — w zbiorze dokumentów towarzyszących; informacja powinna spełniać wymogi podane w art. 8 ust. 2 pkt 1 ustawy o nawozach i nawożeniu.

2. Informacja dotycząca danych o zawartości składników nawozowych powinna być podawana jako procent masowy wyrażony liczbą całkowitą, a jeżeli jest to wskazane, dane należy podać z dokładnością do dziesiątych części procenta, z zastrzeżeniem ust. 3.

3. W przypadku nawozów zawierających mikroelementy, ilość miejsc po przecinku powinna być zgodna z dokładnością podaną w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu; dopuszcza się podawanie zawartości całkowitej lub rozpuszczalnej mikroelementów w mg/kg i mg/l.

4. W nawozach mineralnych:

- 1) zawartość azotu, fosforu, potasu, wapnia, magnezu, sodu i siarki powinna być wyrażona w formie pierwiastka: azotu (N), fosforu (P), potasu (K), wapnia (Ca), magnezu (Mg), sodu (Na), siarki (S) lub (z wyjątkiem azotu) w formie tlenku: pięciotlenku fosforu (P_2O_5), tlenku potasu (K_2O), tlenku wapnia (CaO), tlenku magnezu (MgO), tlenku sodu (Na_2O), trójtlenku siarki (SO_3) lub w obu wymienionych formach,
- 2) przy przeliczaniu formy pierwiastkowej na formę tlenkową stosuje się następujące współczynniki przeliczeniowe:

a) fosfor (P)	=	pięciotlenek fosforu (P_2O_5)
		x 0,436
b) potas (K)	=	tlenek potasu (K_2O) x 0,830
c) wapń (Ca)	=	tlenek wapnia (CaO) x 0,715

- d) magnez (Mg) = tlenek magnezu (MgO) $\times$ 0,602
- e) sód (Na) = tlenek sodu (Na_2O) $\times$ 0,742
- f) siarka (S) = trójtlenek siarki (SO_3) $\times$ 0,400,

3) zawartość mikroelementów powinna być wyrażona wyłącznie w formie pierwiastków: boru (B), kobaltu (Co), miedzi (Cu), żelaza (Fe), manganu (Mn), molibdenu (Mo), cynku (Zn).

5. Przy określaniu danych dotyczących zawartości form składników nawozowych i ich rozpuszczalności stosuje się przepisy ust. 2 i 3.

§ 3. 1. Informacja o składnikach nawozowych powinna zawierać pełne nazwy składników i odpowiadające im symbole chemiczne.

2. Jeżeli nawóz jest wieloskładnikowy, to kolejność poszczególnych składników przy deklarowaniu ich zawartości powinna być następująca: azot (N), fosfor (P lub wyrażony jako pięciotlenek fosforu P_2O_5), potas (K lub wyrażony jako tlenek potasu K_2O), wapń (Ca lub wyrażony jako tlenek wapnia CaO), magnez (Mg lub wyrażony jako tlenek magnezu MgO), sód (Na lub wyrażony jako tlenek sodu Na_2O) i siarka (S lub wyrażona jako trójtlenek siarki SO_3).

3. Zawarte w nawozie i możliwe do zadeklarowania mikroelementy powinny być wymienione w kolejności alfabetycznej ich symboli chemicznych.

§ 4. 1. W nawozach mineralnych dopuszczonych do obrotu dodatkowo mogą być deklarowane pozostałe mineralne składniki nawozowe niewymienione w § 3 ust. 2 i 3.

2. Zawartość magnezu (Mg), sodu (Na), siarki (S) może być deklarowana, jeżeli wynosi co najmniej:

- 1) 2% tlenku magnezu MgO , to jest 1,2% Mg,
- 2) 3% tlenku sodu Na_2O , to jest 2,2% Na,
- 3) 5% trójtlenku siarki SO_3 , to jest 2,0% S.

3. Zawartość wapnia (Ca) w nawozach przeznaczonych do nawożenia dolistnego może być deklarowana, jeżeli wynosi co najmniej 8% tlenku wapnia CaO , to jest 5,7% Ca.

4. Zawartość jednego lub więcej spośród następujących mikroelementów: boru (B), kobaltu (Co), miedzi (Cu), żelaza (Fe), manganu (Mn), molibdenu (Mo), cynku (Zn) może być deklarowana, jeżeli mikroelementy są dodane i obecne co najmniej w ilościach podanych w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

§ 5. 1. W nawozach mineralnych deklarowana zawartość azotu (N), fosforu (P), potasu (K) i wapnia (Ca) powinna być nie niższa niż podana w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu w tabelach od 1 do 13 oraz w tabelach 18 i 19.

2. W nawozach mineralnych zawartość magnezu (Mg), sodu (Na), siarki (S) oraz mikroelementów powinna być deklarowana jako:

- 1) zawartość składnika rozpuszczalnego w wodzie, jeżeli składnik ten jest całkowicie rozpuszczalny,

2) całkowita zawartość składnika i zawartość składnika rozpuszczalnego w wodzie dla magnezu, sodu i siarki, gdy zawartość składnika rozpuszczalnego w wodzie stanowi co najmniej jedną czwartą zawartości całkowitej,

3) całkowita zawartość składnika i zawartość składnika rozpuszczalnego w wodzie dla mikroelementów, gdy zawartość składnika rozpuszczalnego w wodzie stanowi co najmniej połowę zawartości całkowitej,

4) całkowita zawartość składnika, w przypadku gdy zawartość składników nawozowych nie spełnia wymagań określonych w pkt 1, 2 lub 3.

§ 6. 1. Nawozy powinny być pakowane w sposób umożliwiający:

- 1) zabezpieczanie nawozu przed niekorzystnymi wpływami otoczenia powodującymi zmiany jakościowe i ilościowe,
- 2) zapobieganie zagrożeniu dla zdrowia ludzi, zwierząt i środowiska, które może powstać w związku z obrotem, przewozem i przechowywaniem nawozów,
- 3) zabezpieczanie przed możliwością otwarcia i odlania bądź odsypania nawozu bez pozostawienia wyraźnych śladów,
- 4) zabezpieczanie przed możliwością uszkodzenia, usunięcia lub zamiany etykiet, o ile są one dołączone do nawozu.

2. Opakowanie należy dobierać w zależności od własności fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych nawozu; dopuszcza się używanie worków wentylowych.

3. Opakowanie nawozu powinno być zamknięte w taki sposób, aby jego otwarcie spowodowało uszkodzenie zamknięcia albo kontrolki zamknięcia bądź samego opakowania.

4. Na opakowaniu nawozów azotowych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu (tabela 1, lp. 18 załącznika do ustawy o nawozach i nawożeniu) powinna znajdować się informacja (znak manipulacyjny) „Chronić przed nagraniem (ciepłem)”, „Chronić przed wilgocią”, „Ograniczenie piętrzenia”.

§ 7. Sposób pobierania próbek nawozów mineralnych zamieszczony jest w załączniku nr 1, metody badań nawozów mineralnych — w załącznikach nr 2—6, a metody badań wartości zanieczyszczeń — w załączniku nr 7 do rozporządzenia.

§ 8. Dopuszczalne tolerancje zawartości składników nawozowych, wynikające ze zmienności parametrów produkcji, zamieszczone są w załączniku nr 8 do rozporządzenia.

§ 9. Rozporządzenie wchodzi w życie po upływie 14 dni od dnia ogłoszenia.

Minister Gospodarki: *J. Steinhoff*

Załączniki do rozporządzenia Ministra Gospodarki
z dnia 30 maja 2001 r. (poz. 1016)

Załącznik nr 1

SPOSÓB POBIERANIA PRÓBEK NAWOZÓW MINERALNYCH

Spis treści

- 1 Wstęp
- 2 Objasnienia
- 3 Przyrządy
- 4 Wymagania ilościowe
- 5 Pobieranie, przygotowanie i pakowanie próbek
- 6 Pakowanie próbek końcowych
- 7 Protokół pobierania próbek
- 8 Przeznaczenie próbek
- 9 Wzór protokołu pobierania próbek

1. WSTĘP

Prawidłowe pobieranie próbek jest operacją wymagającą dużej staranności. Próbki przeznaczone do kontroli jakości i składu nawozów znajdujących się w obrocie pobiera się podanymi następującymi metodami. Tak pobrane próbki traktowane są jako reprezentatywne dla partii nawozu, z której zostały pobrane. Próbki powinny być pobierane przez uprawnionych próbkobiorców.

2. OBJAŚNIENIA

Partia: cała ilość produktu tego samego rodzaju, z której pobierane są próbki.

Próbka pierwotna: ilość produktu pobrana jednorazowo z jednego punktu partii.

Próbka ogólna: próbka otrzymana z połączenia wszystkich próbek pierwotnych pobranych z tej samej partii.

Próbka pomniejszona: reprezentatywna część próbki ogólnej otrzymana przez jej pomniejszenie.

Próbka końcowa (średnia próbka laboratoryjna): reprezentatywna część próbki pomniejszonej, przeznaczona do wykonania badań.

3. PRZYRZĄDY

3.1. Przyrządy do pobierania próbek

Przyrządy do pobierania próbek powinny być wykonane z materiałów nie mogących wpływać na właściwości produktów, z których będą pobierane próbki.

3.2. Przyrządy zalecane do pobierania próbek nawozów stałych

3.2.1. *Ręczne pobieranie próbek*

3.2.1.1. Szufelka do pobierania próbek o płaskim dnie i prostopadłych ściankach bocznych.

3.2.1.2. Sonda o szczelinie długiej lub z przegródkami. Wymiary sondy powinny być dostosowane do charakterystyki partii, z której będą pobierane próbki (głębokość zbiornika, wymiary worka itd.) i uziarnienia nawozu.

3.2.2. *Mechaniczne pobieranie próbek*

Do pobierania próbek nawozów znajdujących się w ruchu (np. na taśmociągu) mogą być używane przyrządy mechaniczne.

3.2.3. *Rozdzielacze mechaniczne*

Aparaty przeznaczone do dzielenia próbki na części o zbliżonych masach mogą być używane zarówno do pobierania próbek pierwotnych, jak również do przygotowywania próbek pomniejszych i końcowych.

3.3. Przyrządy zalecane do pobierania próbek nawozów ciekłych

3.3.1. Ręczne pobieranie próbek

Otwarta rurka, próbnik, butelka lub inny przyrząd do pobierania próbek z partii.

3.3.2. Mechaniczne pobieranie próbek

Do pobierania próbek nawozów ciekłych znajdujących się w ruchu mogą być używane przyrządy mechaniczne.

4. WYMAGANIA ILOŚCIOWE

4.1. Partia

Wielkość partii powinna być taka, aby można było pobierać próbki z każdej części składowej.

4.2. Próbki pierwotne

4.2.1. Nawozy stałe luzem lub nawozy ciekłe w pojemnikach przekraczających 100 kg

Minimalna liczba próbek pierwotnych

4.2.1.1. Partia zawierająca 2,5 tony nawozu lub mniej:

siedem

4.2.1.2. Partia zawierająca więcej niż 2,5 tony nawozu i nie przekraczająca 80 ton:

$\sqrt{20 \times \text{ilość ton nawozu w partii}}$ ⁽¹⁾

4.2.1.3. Partia zawierająca więcej niż 80 ton nawozu:

czterdzieści

4.2.2. Nawozy stałe i ciekłe w opakowaniach nie przekraczających 100 kg

Minimalna liczba próbek pierwotnych ⁽²⁾

4.2.2.1. Opakowania o zawartości powyżej 1 kg

4.2.2.1.1. Partia zawierająca mniej niż 5 opakowań :

liczba próbek równa liczbie opakowań w partii

4.2.2.1.2. Partia zawierająca 5 opakowań i nie przekraczająca 16 opakowań :

cztery

4.2.2.1.3. Partia zawierająca 17 opakowań i nie przekraczająca 400 opakowań:

$\sqrt{\text{liczba opakowań składających się na partię nawozu}}$ ⁽¹⁾

4.2.2.1.4. Partia przekraczająca 400 opakowań:

dwadzieścia

⁽¹⁾ Jeżeli otrzymana liczba jest ułamkiem, należy ją zaokrąglić do następnej liczby całkowitej.

⁽²⁾ W przypadku opakowań nie przekraczających 1 kg, próbkę pierwotną stanowi cała zawartość opakowania.

- 4.2.2.2. Opakowania o zawartości poniżej 1 kg: cztery

4.3. Próbka ogólna

Dla jednej partii nawozu wymagana jest jedna próbka ogólna. Całkowita masa próbek pierwotnych składających się na próbkę ogólną nie może być mniejsza niż:

4.3.1. *Nawozy stałe luzem i nawozy ciekłe w pojemnikach powyżej 100 kg*

4 kg

4.3.2. *Nawozy stałe i ciekłe w opakowaniach o zawartości 100 kg i mniej*

- 4.3.2.1. Opakowania o zawartości powyżej 1 kg: 4 kg

- 4.3.2.2. Opakowania o zawartości 1 kg i mniej: próbkę stanowi masa czterech opakowań

4.3.3. *Nawozy azotowe o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu*; próbki do badania odporności na detonację metodą wg załącznika nr 6

75 kg

4.4. Próbka końcowa (średnia próbka laboratoryjna)

4.4.1. *Nawozy stałe i ciekłe*

Próbki końcowe otrzymuje się z próbki ogólnej przez jej pomniejszenie, jeśli to konieczne. Wymagane jest wykonanie badań co najmniej jednej próbki końcowej. Masa próbki przeznaczonej do badań nie powinna być mniejsza niż 500 g.

4.4.2. *Nawozy azotowe o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu*

- 4.4.2.1. Minimalna masa próbki końcowej do badań wg załącznika nr 6 rozdz. 2 do 7 nie powinna być mniejsza niż 1 kg.

- 4.4.2.2. Minimalna masa próbki końcowej do badania odporności na detonację wg załącznika nr 6 rozdz. 8 nie powinna być mniejsza niż 25 kg.

5. POBIERANIE, PRZYGOTOWANIE I PAKOWANIE PRÓBEK

5.1. Uwagi ogólne

Próbki należy pobierać i przygotowywać możliwie szybko, tak aby pozostały reprezentatywne dla partii nawozu, z której zostały pobrane. Przyrządy, a także powierzchnie oraz pojemniki przeznaczone do pobierania próbek powinny być czyste i suche. W przypadku nawozów ciekłych, jeżeli to możliwe, próbki powinny być pobierane z wcześniej wymieszanego nawozu.

5.2. Pobieranie próbek pierwotnych

Próbki pierwotne powinny być pobierane losowo z całej partii nawozu. Masa pobieranych próbek powinna być w przybliżeniu równa.

5.2.1. Nawozy stałe luzem lub nawozy ciekłe w pojemnikach powyżej 100 kg

Partię nawozu należy podzielić umownie na pewną liczbę w przybliżeniu równych części. Następnie wybrać losowo taką liczbę części, która odpowiada liczbie próbek pierwotnych podanej w (4.2.). Pobrać co najmniej jedną próbkę z każdej z tych części. Jeżeli podczas pobierania próbek nawozu luzem nie jest możliwe spełnienie warunku wg (4.1.), wówczas próbki należy pobierać w czasie, gdy partia znajduje się w ruchu (w czasie załadunku lub wyładunku). W tym przypadku próbki pobiera się z wybranych losowo umownych części partii, w czasie gdy są one w ruchu.

Jeżeli podczas pobierania próbek nawozów ciekłych z pojemników powyżej 100 kg nie jest możliwe spełnienie warunku wg (4.1.), wówczas próbki należy pobierać, w czasie gdy partia nawozu znajduje się w ruchu (w czasie załadunku lub wyładunku).

5.2.2. Nawozy stałe i ciekłe w opakowaniach o zawartości 100 kg i mniej

Wybrać zgodnie z (4.2.) wymaganą liczbę opakowań i z każdego wybranego opakowania pobrać próbkę. Tam gdzie to konieczne, próbki można pobierać po wysypaniu nawozu z opakowania.

5.3. Przygotowanie próbki ogólnej

Wszystkie próbki pierwotne pobrane z partii nawozu połączyć razem i dokładnie wymieszać.

5.4. Przygotowanie próbek końcowych (średnich próbek laboratoryjnych)

Jeżeli to konieczne, próbkę ogólną należy pomniejszyć do co najmniej 2 kg za pomocą rozdzielacza mechanicznego lub metodą kwartowania. Następnie przygotować co najmniej trzy próbki końcowe mające w przybliżeniu taką samą masę, spełniającą wymagania wg (4.4.). Każdą próbkę końcową umieścić w hermetycznym pojemniku. Próbka końcowa do wykonania badania odporności na detonację powinna być przechowywana w temperaturze od 0°C do 25°C. Należy zachować wszelkie środki ostrożności, aby uniknąć jakichkolwiek zmian pierwotnych własności próbki.

6. PAKOWANIE PRÓBEK KOŃCOWYCH

Pojemniki lub opakowania próbek końcowych powinny być czyste, suche i szczelne. Każdy pojemnik lub opakowanie należy zaopatrzyć w etykietę i pieczętować (plombować) w taki sposób, aby nie można go było otworzyć bez uszkodzenia pieczęci (plomby). Etykieta powinna być włączona do systemu zamknięcia pojemnika zawierającego próbkę.

7. PROTOKÓŁ POBIERANIA PRÓBEK

Z każdego przeprowadzonego pobierania próbek należy sporządzić protokół pozwalający zidentyfikować partię nawozu, z której zostały pobrane próbki.

8. PRZEZNACZENIE PRÓBEK

Z każdej partii nawozu, z której pobrano próbki, co najmniej jedna próbka końcowa powinna być jak najszybciej przekazana do upoważnionego laboratorium w celu przeprowadzenia badań.

9. WZÓR PROTOKOŁU POBIERANIA PRÓBEK

WZÓR**PROTOKÓŁ POBIERANIA PRÓBEK****1. UCZESTNICY, MIEJSCE I CZAS**

- 1.1. Nazwisko i adres próbkobiorcy _____

- 1.2. Adres miejsca, data i godzina pobierania próbek _____

- 1.3. Nazwa i adres właściciela nawozu _____

- 1.4. Nazwisko i adres przedstawiciela właściciela obecnego podczas pobierania próbek _____

- 1.5. Nazwisko i adres świadka obecnego podczas pobierania próbek _____

2. SPRAWDZANIE DOKUMENTÓW

- 2.1. Produkty, z których pobrano próbki, dostarczono z: _____

- 2.1.1. Nazwa producenta, sprzedawcy lub importera nawozu _____

- 2.1.2. Czy oznaczenie wyrobu jest zgodne z wymaganiami kontraktowymi? ☐ tak ☐ nie
- 2.1.3. Partia lub dostawa, z której pobrano próbki, jest identyfikowana za pomocą: _____

- 2.1.4. Produkty, z których pobrano próbki, były wysłane przez producenta (data) _____
- 2.1.5. Partię dostarczono (data) _____
- 2.1.6. Partię, z której pobrano próbki, zaimportowano (data) _____
- 2.1.7. Wielkość partii lub jednostek dostawczych wynosiła: _____

3. IDENTYFIKACJA (dotyczy tylko produktu w opakowaniach)

- 3.1. Czy znaki identyfikacyjne (oznakowanie) opakowań są zgodne z dokumentacją? ☐ tak ☐ nie

4. ZEWNĘTRZNE SPRAWDZENIE TOWARÓW

- 4.1. Produkty dostarczono w następującej postaci: _____

- 4.2. Produkty, z których pobrano próbki, znajdowały się: _____

- 4.3. Partia była: ☐ kompletna
☐ niekompletna
- 4.4. Uszkodzenie lub zniszczenie produktów:
Produkty były nie uszkodzone ☐
Produkty były zniszczone/uszkodzone ☐
- 4.5. Część partii o pogorszonej jakości zawierała:

.....
Z części partii o pogorszonej jakości pobrano próbki:

- oddzielnie ☐
nieoddzielnie ☐

5. POBIERANIE PRÓBEK

- 5.1. Miejsce pobierania próbek
- 5.2. Metoda pobierania próbek :
mechaniczna ☐
ręczna ☐
- 5.3. Próbki pobrano z produktu znajdującego się :
w ruchu ☐
w spoczynku ☐
- 5.4. Liczba pobranych próbek pierwotnych
- 5.5. Liczba badanych jednostek
- 5.6. Ogólna masa próbki (suma mas próbek pierwotnych)

6. POMNIEJSZANIE MASY OGÓLNEJ PRÓBK I OTRZYMYWANIE PRÓBEK KOŃCOWYCH

- 6.1. Pomniejszanie próbki końcowej wykonano za pomocą
- 6.2. Podział próbki pomniejszonej do próbki końcowej wykonano za pomocą:
-
- 6.3. Próbkę końcową otrzymano (data):
- 6.4. Próbkę końcową zabezpieczono (data):

7. SZCZEGÓŁOWE INFORMACJE I UWAGI

.....
.....

Powyższe dane są zgodnie z najlepszą wiedzą dokładne i możliwie wyczerpujące.

.....
(podpis próbkobiorcy)

METODY BADANIA ZAWARTOŚCI AZOTU (N), FOSFORU (P) I POTASU (K)

Spis treści

Postanowienia ogólne

Rozdział 1	Przygotowanie próbki do badań
Rozdział 2	Azot
2.1.	Oznaczanie azotu amonowego
2.2.	Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego
2.2.1.	Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Ulscha
2.2.2.	Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Arnda
2.2.3.	Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Devarda
2.3.	Oznaczanie azotu całkowitego
2.3.1.	Oznaczanie azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia w nieobecności azotanów
2.3.2.	Oznaczanie azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia zawierającym azotany
2.3.3.	Oznaczanie azotu całkowitego w moczniku
2.4.	Oznaczanie azotu cyjanamidowego
2.5.	Oznaczanie biuretu w moczniku
2.6.	Oznaczanie różnych postaci azotu w tej samej próbce
2.6.1.	Oznaczanie różnych postaci azotu w tej samej próbce w nawozach zawierających azot: azotanowy, amonowy, amidowy, cyjanamidowy
2.6.2.	Oznaczanie różnych postaci azotu w nawozach zawierających azot wyłącznie w postaci amonowej, azotanowej, amidowej

- Rozdział 3** **Fosfor**
- 3.1. Metody ekstrakcji
- 3.1.1. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w kwasach mineralnych
- 3.1.2. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w roztworze kwasu mrówkowego o stężeniu 2% (20 g/l)
- 3.1.3. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w roztworze kwasu cytrynowego o stężeniu 2% (20 g/l)
- 3.1.4. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w obojętnym roztworze cytrynianu amonu
- 3.1.5. Ekstrakcja fosforu alkalicznym roztworem cytrynianu amonu
- 3.1.5.1. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Petermanna w temperaturze 65°C
- 3.1.5.2. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Petermanna, w temperaturze otoczenia.
- 3.1.5.3. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Joulie
- 3.1.6. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w wodzie
- 3.2. Oznaczanie wyekstrahowanego fosforu metodą grawimetryczną chinolino-molibdenową
- Rozdział 4** **Potas**
- 4.1 Oznaczanie potasu rozpuszczalnego w wodzie

POSTANOWIENIA OGÓLNE

Przed wykonaniem analizy konieczne jest upewnienie się, że cała aparatura funkcjonuje sprawnie i czy stosowana technika analityczna jest poprawna, używając związków chemicznych o znanym składzie (np. siarczanu amonowego, fosforanu jednopotasowego itp.). Wyniki analizowanych nawozów mogą wykazać niewłaściwy skład chemiczny, jeśli nie będzie ściśle przestrzegana technika analityczna. Z drugiej zaś strony pewna ilość oznaczeń jest empiryczna i odnosi się do produktów o złożonym składzie chemicznym. Zaleca się, tam gdzie istnieje taka możliwość, aby laboratoria stosowały standardowe nawozy porównawcze i certyfikowane materiały odniesienia o dokładnie określonym składzie.

Rozdział 1

PRZYGOTOWANIE PRÓBKİ DO BADAŃ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę przygotowania próbki do badań z próbki końcowej.

2. ZASADA METODY

Obróbka próbki końcowej polega na przesiewaniu, rozdrabnianiu, ujednoludnieniu w taki sposób, aby:

- najmniejsza masa odważki nawozu określona dla danej metody analitycznej była reprezentatywna dla próbki laboratoryjnej,
- rozdrobnienie nie miało wpływu na przebieg ekstrakcji.

3. APARATURA

- a) Rozdzielacz próbek (opcjonalnie).
- b) Sita o wymiarze boku oczka kwadratowego 0,2 mm i 0,5 mm.
- c) Naczynia o pojemności 250 ml zamykane hermetycznie.
- d) Porcelanowy moździerz z tłuczkiem lub młynek.

4. WYBÓR PRÓBKİ

Jeżeli produkt jest jednorodny, można zachować tylko jedną reprezentatywną próbkę końcową.

4.1. Nawozy, których próbki końcowe nie powinny być rozdrabniane

Azotan wapnia, azotan wapniowo-magnezowy, azotan sodu, saletra chilijska, cyjanamid wapnia, cyjanamid wapnia zawierający azotany, siarczan amonu, azotany amonu o zawartości azotu powyżej 30%, mocznik, żużle z odfosforowania, fosforyt naturalny częściowo rozpuszczalny, precypitat dwuwapniowy dwuwodny, termofosfat, fosforan glinowo-wapniowy, fosforyt naturalny miękkie.

4.2. Nawozy, których próbki końcowe powinny być podzielone i jedna z nich rozdrobniona

Należą tu nawozy, dla których część badań trzeba wykonać bez uprzedniego rozdrabniania (np. skład ziarnowy), a inne oznaczania po rozdrobnieniu. Dotyczy to wszystkich nawozów wieloskładnikowych, fosforanu glinowo-wapniowego, termofosfatu, fosforytu naturalnego miękkiego, fosforytu naturalnego częściowo rozpuszczalnego. W tym przypadku należy próbkę podzielić na dwie możliwie identyczne części przy pomocy rozdzielacza lub metodą kwartowania.

4.3. Próbkę końcową, dla której oznaczania wykonuje się wyłącznie w produkcie rozdrobnionym

Rozdrobnieniu można poddać tylko reprezentatywną część próbki końcowej. Dotyczy to wszystkich nawozów z załącznika do ustawy o nawozach i nawożeniu nie wymienionych w (4.1.).

5. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

Część próbki końcowej wg (4.2.) lub (4.3.) przesiać szybko przez sito o wymiarze boku oczek 0,5 mm. Pozostałość na sicie rozdrabniać tak, aby otrzymać jak najmniejsze cząstki, a następnie przesiać. Rozdrabnianie powinno być wykonywane w warunkach wykluczających nagrzewanie próbki. Operację powtarzać do zaniku odsiewu i przeprowadzać możliwie szybko w celu uniknięcia strat substancji, takich jak np. woda, amoniak. Całość rozdrobnionej i przesianej próbki umieścić w czystym, zamykanym hermetycznie naczyniu. Przed wykonaniem odważek całość powinna być dokładnie ujednoliconą.

6. PRZYPADKI SZCZEGÓLNE**a) Nawozy zawierające kilka rodzajów kryształów**

W przypadku takiego nawozu często zdarza się rozsegregowanie ziaren. Próbkę należy przesiać przez sito o wymiarze boku oczek 0,2 mm. Przykładem jest mieszanina fosforanu amonu z azotanem potasu. Dla tych produktów zaleca się rozdrobnienie całej próbki końcowej.

b) Pozostałość na sicie trudna do rozdrobnienia i nie zawierająca składników nawozowych

Masę odrzuconej części próbki uwzględnić w obliczeniach końcowych.

c) Nawozy termicznie nietrwałe

Rozdrabnianie powinno być przeprowadzone w sposób wykluczający nagrzewanie próbek. Zaleca się rozdrabnianie próbek w moździerzu. Przykład: nawozy wieloskładnikowe zawierające cyjanamid wapnia lub mocznik.

d) Produkty o zwiększonej wilgotności lub tworzące pastę w czasie rozdrabniania

Dla zapewnienia jednorodności próbki dobiera się sito o minimalnym wymiarze oczek, zapewniającym rozbicie aglomeratów ręcznie lub tłuczkiem. Przykładem mogą być mieszanki, których niektóre składniki zawierają wodę krystalizacyjną.

Rozdział 2

AZOT

2.1. OZNACZANIE AZOTU AMONOWEGO

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania azotu amonowego.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów azotowych, łącznie z nawozami wieloskładnikowymi, w których jest obecny azot w postaci soli amonowych lub soli amonowych z dodatkiem azotanów.

Metody nie stosuje się do nawozów zawierających mocznik, cyjanamid lub inne organiczne związki azotowe.

3. ZASADA METODY

Zasada metody polega na oddestylowaniu amoniaku z alkalicznego środowiska, absorpcji w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego i odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu.

4. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

Do oznaczeń stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną, nie zawierającą dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

4.1. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór rozcieńczony (1+1).

4.2. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N)

4.3. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, wolny od węglanów, roztwór mianowany 0,1 mol/l (0,1N)

} dla wariantu a

4.4. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N)

4.5. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N)

} dla wariantu b

4.6. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,25 mol/l (0,5N)

4.7. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,5 mol/l (0,5 N)

} dla wariantu c

4.8. **Wodorotlenek sodu**, wolny od amoniaku, roztwór około 30 % (m/m)

4.9. Roztwory wskaźników

4.9.1. Wskaźnik mieszany:

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) i uzupełnić wodą do objętości 1 l.

Roztwór B: Rozpuścić 1 g błękitu metylenowego w wodzie i dopełnić do 1 l.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwoma objętościami roztworu B.

Wskaźnik ten ma zabarwienie fioletowe w roztworze kwaśnym, szare w roztworze obojętnym i zielone w roztworze alkalicznym. Do oznaczania stosować 0,5 ml (10 kropli) roztworu wskaźnika.

4.9.2. Czerwień metylowa, roztwór

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu. Dopełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten, w ilości 4-5 kropli, można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.10. Kawalki pumeksu lub porowatej nie polewanej porcelany, wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone.

4.11. Siarczan amonu cz.d.a.

5. APARATURA

5.1. Aparat destylacyjny składający się z kolby okrągłodennej o odpowiedniej pojemności oraz chłodnicy połączonej z łapaczem kropel.

Uwaga 1:

Różne rodzaje aparatury zatwierdzone i zalecane do tego oznaczania przedstawiono na rys: 1, 2, 3 i 4.

5.2. Pipety o pojemności: 10, 20, 25, 50, 100 i 200 ml.

5.3. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml.

5.4. Wstrząsarka obrotowa (35-40 obrotów/min).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz rozdz.1 .

7. OPIS METODY

7.1. Przygotowanie roztworu do badań

Przeprowadzić test rozpuszczalności próbki w wodzie w temperaturze pokojowej, w stężeniu 2% (m/v). Odważyć 5 g, 7 g lub 10 g przygotowanej próbki z dokładnością do 0,001 g, zgodnie z tabelą 1, i umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml. Zależnie od wyniku testu rozpuszczalności postępować następująco:

a) *Produkty całkowicie rozpuszczalne w wodzie*

Do kolby dodać taką ilość wody, jaka jest potrzebna do rozpuszczenia próbki, wstrząsnąć i kiedy próbka rozpuści się całkowicie, dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

b) *Produkty niecałkowicie rozpuszczalne w wodzie*

Do kolby dodać 50 ml wody, a następnie 20 ml kwasu chlorowodorowego (4.1.) i wstrząsnąć. Zostawić do czasu, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Dodać 400 ml wody i wstrząsać przez 0,5 godz za pomocą wstrząsarki obrotowej (5.4.). Dopełnić do kreski wodą, wymieszać i przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia.

7.2. Wykonanie oznaczania

Zgodnie z wybranym wariantem tabeli 1 umieścić w kolbie-odbieralniku odmierzoną ilość mianowanego roztworu kwasu siarkowego. Dodać odpowiednią ilość wybranego roztworu wskaźnika (4.9.1.) lub (4.9.2.) i jeśli to konieczne, tyle wody, aby uzyskać objętość co najmniej 50 ml. Koniec rurki przedłużającej chłodnicę powinien znajdować się poniżej poziomu roztworu w odbieralniku.

Do kolby destylacyjnej aparatu odmierzyć pipetą porcję klarownego roztworu badanej próbki zgodnie z tabelą 1. Ilość azotu amonowego zawartego w porcji roztworu pobranej do oznaczania będzie wynosić około:

- 0,05 g dla wariantu a,
- 0,10 g dla wariantu b,
- 0,20 g dla wariantu c.

Dodać tyle wody, aby uzyskać całkowitą objętość roztworu około 350 ml oraz kilka kawałków pumeksu lub porcelany w celu zapewnienia równomierności wrzenia.

Zestawić aparat destylacyjny tak, aby uniknąć strat amoniaku. Do kolby destylacyjnej dodać 10 ml stężonego roztworu wodorotlenku sodu (4.8.) lub 20 ml, w przypadku gdy do rozpuszczenia badanej próbki użyto 20 ml kwasu chlorowodorowego (4.1.). Stopniowo ogrzewać kolbę, unikając gwałtownego wrzenia. Zawartość kolby destylować z prędkością około 100 ml w ciągu 10-15 min; całkowita objętość destylatu powinna wynieść około 250 ml. Chłodnica powinna być tak ustawiona, aby zapewniała ciągły przepływ kondensatu. Destylacja powinna zostać zakończona w ciągu 30-40 min. Gdy nie wydziela się już więcej amoniaku, obniżyć odbieralnik tak, aby koniec przedłużenia chłodnicy znalazł się nad powierzchnią cieczy.

Za pomocą papierka wskaźnikowego (pH w zakresie 6-8) sprawdzić na wylocie chłodnicy, czy amoniak został całkowicie oddestylowany.

Przepłukać przedłużenie chłodnicy niewielką ilością wody i odmiareczkować nadmiar kwasu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu przyjętym dla odpowiedniego wariantu.

Uwaga 2:

Do odmiareczkowania nadmiaru kwasu można użyć roztworów mianowanych o różnych stężeniach, pod warunkiem że objętości roztworów zużyte do miareczkowania nie przekroczą 40-45 ml.

7.3. Próba ślepa

W tych samych warunkach przeprowadzić próbę ślepa i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. Badanie kontrolne

Przed wykonaniem analiz sprawdzić, czy aparat pracuje prawidłowo i czy poprawnie wykonuje się oznaczanie, posługując się odpowiednią porcją świeżo przygotowanego roztworu siarczanu amonu (4.11.) zawierającą maksymalną ilość azotu przewidzianą dla wybranego wariantu.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Wynik oznaczania wyrazić w procentach azotu amonowego zawartego w badanym nawozie.

Tabela 1

**Oznaczanie azotu amonowego
oraz azotu amonowego i azotanowego w nawozach**

Tabela 1 zawiera masę odważek, rozcieńczenia roztworów i wzory obliczeń, które powinny być wykonane dla wariantów a, b i c.

Wariant a

Przybliżona maksymalna ilość azotu do oddestylowania: 50 mg.

Objętość roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N) umieszczana w kolbie odbieralnika: 50 ml.

Nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkowuje się za pomocą roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N).

Zadeklarowana zawartość azotu	Masa odważki	Rozcieńczenie roztworu badanej próbki	Objętość roztworu badanej próbki do destylacji	Obliczanie wyników ⁽¹⁾
[% N]	[g]	[ml]	[ml]	[% N = (50 – A)F]
1	2	3	4	5
0 - 5	10	500	50	$(50 - A) \times 0,14$
5 - 10	10	500	25	$(50 - A) \times 0,28$
10 - 15	7	500	25	$(50 - A) \times 0,40$
15 - 20	5	500	25	$(50 - A) \times 0,56$
20 - 40	7	500	10	$(50 - A) \times 1,00$

⁽¹⁾ Objaśnienia:

50 lub 35 - objętość mianowanego roztworu kwasu siarkowego umieszczana w kolbie odbieralnika, ml

A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu zużyta do odmiareczkowania nadmiaru kwasu siarkowego, ml

F - współczynnik uwzględniający masę odważki, rozcieńczenie, objętość roztworu próbki pobraną do destylacji oraz ilość azotu odpowiadającą 1ml użytego roztworu kwasu siarkowego ściśle 0,05, 0,1 lub 0,25 mol/l.

Wariant b

Przybliżona maksymalna ilość azotu do oddestylowania: 100 mg.

Objętość roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N) umieszczana w kolbie odbieralnika: 50 ml.

Nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkuje się za pomocą roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N).

1	2	3	4	5
0 - 5	10	500	100	$(50 - A) \times 0,14$
5 - 10	10	500	50	$(50 - A) \times 0,28$
10 - 15	7	500	50	$(50 - A) \times 0,40$
15 - 20	5	500	50	$(50 - A) \times 0,56$
20 - 40	7	500	20	$(50 - A) \times 1,00$

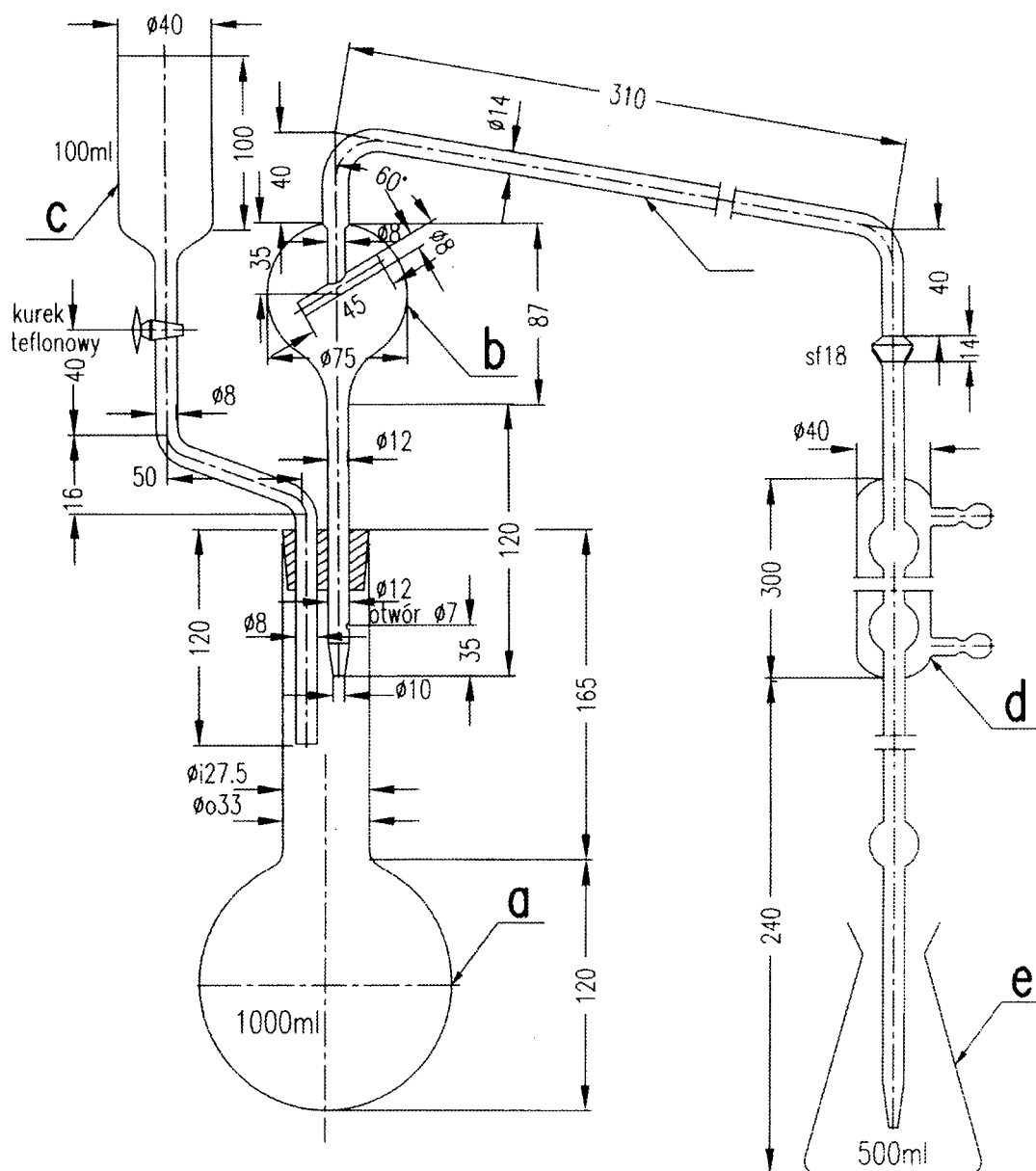
Wariant c

Przybliżona maksymalna ilość azotu do oddestylowania: 200 mg.

Objętość roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,25 mol/l (0,5 N) umieszczana w kolbie odbieralnika: 35 ml.

Nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkuje się za pomocą roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,5 mol/l (0,5 N).

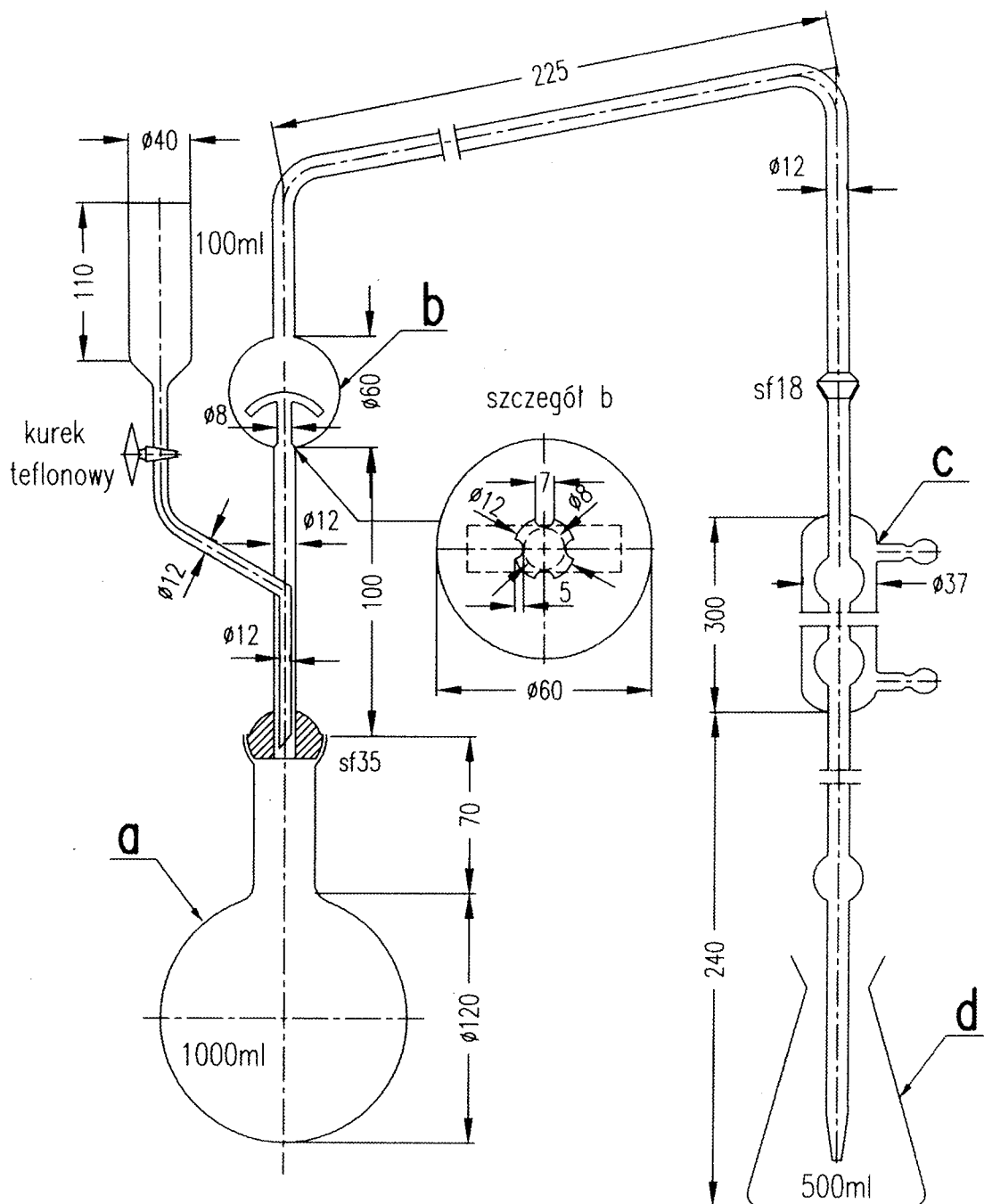
1	2	3	4	5
0 - 5	10	500	200	$(35 - A) \times 0,175$
5 - 10	10	500	100	$(35 - A) \times 0,350$
10 - 15	7	500	100	$(35 - A) \times 0,500$
15 - 20	5	500	100	$(35 - A) \times 0,700$
20 - 40	5	500	50	$(35 - A) \times 1,400$



Rysunek 1

Aparat destylacyjny do oznaczania azotu

- (a) Kolba okrągłodenna z długą szyjką o pojemności 1000 ml.
 - (b) Rurka destylacyjna z łapaczem kropel, połączona z chłodnicą szlifem kulistym (nr 18) (szlif kulisty do połączenia chłodnicy można zastąpić odpowiednim korkiem gumowym).
 - (c) Lejek z kurkiem teflonowym umożliwiającym dodawanie roztworu wodorotlenku sodu (kurek można zastąpić węzem gumowym z zaciskiem).
 - (d) Chłodnica sześciokulowa ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu i połączona na wyjściu ze szklaną rurką przedłużającą za pomocą małej złączki gumowej (podłączenie do rurki destylacyjnej można wykonać przy pomocy krótkiego węża, szlif kulisty można zastąpić odpowiednim korkiem gumowym).
 - (e) Kolba o pojemności 500 ml, do gromadzenia destylatu (odbieralnik).
- Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.



Rysunek 2
Aparat destylacyjny do oznaczania azotu

- (a) Kolba okrągłodenna z krótką szyjką, o pojemności 1000 ml, ze szlifem kulistym (nr 35).
 - (b) Rurka destylacyjna z łapaczem kropel, wyposażona w szlif kulisty (nr 35) na wejściu i szlif kulisty (nr 18) na wyjściu, połączona z boku z lejkiem zaopatrzonym w kurek teflonowy, służący do dodawania roztworu wodorotlenku sodu.
 - (c) Chłodnica sześciokulowa ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu, podłączona na wyjściu ze szklaną rurką przedłużającą za pomocą krótkiego węża gumowego.
 - (d) Kolba o pojemności 500 ml do gromadzenia destylatu (odbieralnik).
- Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.

- Kolba okrągłodenna z długą szyjką, o pojemności 750 ml lub 1000 ml, z rozszerzonym brzegiem.
 - Rurka destylacyjna z łapaczem kropel i szlifem kulistym (nr 18) na wyjściu.
 - Zgięta rurka szklana ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu i stożkiem ściekowym (zamiast szlifu kulistego podłączenie do rurki destylacyjnej można wykonać za pomocą węża gumowego).
 - Chłodnica sześciokulowa połączona na wyjściu ze szklaną rurką przedłużającą przy pomocy krótkiego węża gumowego.
 - Kolba o pojemności 500 ml do gromadzenia destylatu (odbieralnik).
- Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.

Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.

2.2. OZNACZANIE AZOTU AZOTANOWEGO I AMONOWEGO

2.2.1. Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Ulscha

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania azotu azotanowego i amonowego z redukcją według Ulscha.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów azotowych, łącznie z nawozami wieloskładnikowymi, w których znajduje się azot w postaci azotanowej lub w postaci amonowej i azotanowej.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na redukcji azotanów i azotynów do amoniaku za pomocą metalicznego żelaza w środowisku kwaśnym, uwolnieniu wytworzonego w ten sposób amoniaku przez dodanie nadmiaru wodorotlenku sodu, oddestylowaniu i absorpcji amoniaku w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego, a następnie odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu siarkowego za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną nie zawierającą dwutlenku węgla ani żadnych związków azotowych.

4.1. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór (1+1).

4.2. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N).

4.3. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, nie zawierający węglanów, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N).

4.4. **Kwas siarkowy**, nie zawierający amoniaku, roztwór o stężeniu około 30 % (m/v).

4.5. **Żelazo zredukowane wodorem**, proszek (zalecana ilość żelaza powinna zredukować co najmniej 0,05 g azotu azotanowego).

4.6. **Wodorotlenek sodu**, nie zawierający amoniaku, roztwór o stężeniu około 30 % (m/m).

4.7. **Roztwory wskaźników**

4.7.1. **Wskaźnik mieszany**

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) i uzupełnić wodą do 1 l.

Roztwór B: Rozpuścić 1 g błękitu metylenowego w wodzie i dopełnić do 1 l.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwoma objętościami roztworu B.

Wskaźnik ma zabarwienie fioletowe w roztworze kwaśnym, szare w roztworze obojętnym i zielone w roztworze alkalicznym. Do oznaczania użyć 0,5 ml (około 10 kropli) wskaźnika.

4.7.2. Czerwień metylowa, roztwór

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu, uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli konieczne, przesączyć; tak przygotowany wskaźnik można stosować w ilości 4-5 kropli zamiast wskaźnika mieszanego.

4.8. Kawalki pumeksu lub porowatej nie polewanej porcelany, wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone.

4.9. Azotan sodu cz.d.a.

5. APARATURA
Patrz rozdz. 2.1.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBK
Patrz rozdz. 1.

7. OPIS METODY

7.1. Przygotowanie roztworu do badań
Patrz rozdz. 2.1.

7.2. Sposób postępowania

W odbieralniku umieścić dokładnie odmierzoną ilość mianowanego roztworu kwasu siarkowego, zgodnie z tabelą 1 rozdz. 2.1. (wariant a), i dodać odpowiednią ilość roztworu wskaźnika (4.7.1.) lub (4.7.2.). Koniec rurki przedłużającej chłodnicę powinien znajdować się poniżej powierzchni kwasu w odbieralniku.

Odmierzyć pipetą porcję klarownego roztworu badanej próbki zgodnie z tabelą 1, rozdz. 2.1. (wariant a) i umieścić w kolbie destylacyjnej aparatu. Dodać 350 ml wody, 20 ml 30% roztworu kwasu siarkowego (4.4.), wymieszać i dodać 5 g zredukowanego żelaza (4.5.). Przemyć szyjkę kolby kilkoma mililitrami wody i umieścić w niej mały lejek z długą nóżką odpływową. Kolbę wraz z zawartością podgrzewać na wrzącej łaźni wodnej przez 1 godz, a następnie przemyć nóżkę odpływową lejka kilkoma mililitrami wody.

Zestawić aparat destylacyjny tak, aby uniknąć wszelkich strat amoniaku. Do kolby destylacyjnej dodać 50 ml stężonego roztworu wodorotlenku sodu (4.6.) lub, w przypadku gdy do rozpuszczenia próbki użyto 20 ml kwasu chlorowodorowego (1+1) (4.1.), 60 ml stężonego roztworu wodorotlenku sodu (4.6.). Oddestylować amoniak stosując tok postępowania podany w rozdz. 2.1.

7.3. Próba ślepa

W tych samych warunkach przeprowadzić próbę ślepą z pominięciem badanej próbki i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. Badanie kontrolne

Przed wykonaniem analiz sprawdzić, czy aparat pracuje prawidłowo i czy poprawnie wykonuje się oznaczanie, posługując się odpowiednią porcją świeżo przygotowanego roztworu azotanu sodu (4.9.) zawierającą 0,045 - 0,050 g azotu.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Wynik oznaczania wyrazić w procentach azotu azotanowego lub sumy azotu amonowego i azotanowego zawartego w badanym nawozie.

2.2.2. Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Arnda**1. DZIEDZINA**

W rozdziale opisano metodę oznaczania azotu azotanowego i amonowego z redukcją według Arnda (zmodyfikowaną dla każdego z wariantów a, b i c).

2. ZAKRES STOSOWANIA

Patrz rozdz. 2.2.1.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na redukcji azotanów i azotynów do amoniaku w obojętnym roztworze wodnym, za pomocą stopu metali zawierającego 60% Cu i 40% Mg (stop Arnda) w obecności chlorku magnezu, a następnie oddestylowaniu amoniaku i jego absorpcji w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego. Nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkuje się za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczania stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną, nie zawierającą dwutlenku węgla ani jakichkolwiek związków azotowych.

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony (1+1).**4.2. Kwas siarkowy, roztwór mianowany o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N)****4.3. Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,1mol/l (0,1N)**

} dla wariantu a

4.4. Kwas siarkowy, roztwór mianowany o stężeniu 0,1mol/l (0,2 N)**4.5. Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N)**

} dla wariantu b
(patrz uwaga 2
rozdz. 2.1.)

- 4.6. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,25 mol/l (0,5 N) } dla wariantu c
4.7. **Roztwór wodorotlenku sodu lub potasu** wolny od węglanów, roz- (patrz uwaga 2
twór mianowany o stężeniu 0,5 mol/l (0,5 N) } rozdz. 2.1.)

4.8. **Wodorotlenek sodu**, roztwór o stężeniu 2 mol/l (2 N).

4.9. **Stop Arnda**, proszek o rozdrobnieniu poniżej 1 mm.

4.10. **Chlorek magnezu**, roztwór o stężeniu 20% (m/m).

Rozpuścić 200 g chlorku magnezu ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) w około 600-700 ml wody, dodać 15 g siarczanu magnezu ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), aby zapobiec pienieniu. Następnie dodać 2 g tlenku magnezu, kilka kawałków pumeksu lub porcelany, zagotować i zatężyć zawiesziną do około 200 ml, usuwając w ten sposób wszelkie ślady amoniaku z odczynników. Roztwór ochłodzić, uzupełnić do objętości 1 l i przesączyć.

4.11. **Roztwory wskaźników**

4.11.1. *Wskaźnik mieszany*

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) i dopełnić wodą do 1 l.

Roztwór B: Rozpuścić 1 g błękitu metylenowego w wodzie i dopełnić wodą do 1 l.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwoma objętościami roztworu B.

Wskaźnik ma zabarwienie fioletowe w roztworze kwaśnym, szare w roztworze obojętnym i zielone w roztworze alkalicznym. Do oznaczania użyć 0,5 ml (10 kropli) wskaźnika.

4.11.2. *Czerwień metylowa, roztwór*

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu, uzupełnić wodą do 100 ml i, jeśli to konieczne, przesączyć. Tak przygotowany wskaźnik można stosować zamiast wskaźnika mieszanego w ilości 4-5 kropli.

4.11.3. *Czerwień Kongo, roztwór*

Rozpuścić 3 g czerwieni Kongo w 1 l ciepłej wody, ochłodzić i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten można stosować zamiast wskaźnika mieszanego i czerwieni metylowej do zobojętnienia kwaśnych ekstraktów przed destylacją, stosując 0,5 ml wskaźnika na 100 ml cieczy, która ma być zobojętniona.

4.12. **Kawałki pumeksu lub porowatej porcelany** wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone.

4.13. **Azotan sodu** cz.d.a.

5. **APARATURA**

Patrz rozdz. 2.1.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII DO BADAŃ

Patrz rozdz. 1.

7. OPIS METODY

7.1. Przygotowanie roztworu do badań.

Patrz rozdz. 2.1.

7.2. Wykonanie oznaczania

Zgodnie z wybranym wariantem umieścić w odbieralniku dokładnie odmierzoną ilość mianowanego roztworu kwasu siarkowego, zgodnie z tabelą 1 w rozdz. 2.1. Dodać odpowiednią ilość wybranego roztworu wskaźnika (4.11.1.) lub (4.11.2.) i taką ilość wody, aby uzyskać objętość co najmniej 50 ml. Koniec rurki przedłużającej chłodnicę powinien znajdować się poniżej poziomu roztworu.

Pobrać pipetą odpowiednią objętość klarownego roztworu badanego (zgodnie z tabelą 1) i umieścić w kolbie destylacyjnej.

Dodać tyle wody, aby uzyskać ogólną objętość około 350 ml (patrz uwaga 1), 10 g stopu Arnda (4.9.), 50 ml roztworu chlorku magnezu (4.10.) i kilka kawałków pumeksu lub porcelany (4.12.). Szybko podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego. Ogrzewać łagodnie przez około 30 min, następnie zwiększyć grzanie, aby oddestylować amoniak. Kontynuować destylację przez około 1 godz. Po tym czasie pozostałość w kolbie powinna mieć konsystencję syropu. Po zakończeniu destylacji odmiareczkować nadmiar kwasu w odbieralniku. Sposób postępowania podano w rozdz. 2.1.

U w a g a 1

Jeśli roztwór próbki ma odczyn kwaśny spowodowany dodaniem 20 ml roztworu kwasu chlorowodorowego (1+1) (4.1.) podczas rozpuszczenia próbki, to porcję roztworu pobraną do oznaczania zobojętnić następująco: do kolby destylacyjnej zawierającej pobraną objętość roztworu dodać około 250 ml wody, niezbędną ilość jednego ze wskaźników (4.11.1.) lub (4.11.2.) lub (4.11.3.) i ostrożnie wstrząsnąć.

Zawartość kolby zobojętnić roztworem wodorotlenku sodu (4.8.) i ponownie zakwasić kroplą rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego (1+1) (4.1.).

7.3. Próba ślepa

W tych samych warunkach przeprowadzić próbę ślepa i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. Badanie kontrolne

Przed wykonaniem analiz sprawdzić, czy aparat pracuje prawidłowo i czy poprawnie wykonuje się oznaczanie, posługując się odpowiednią porcją świeżo przygotowanego roztworu azotanu sodu (4.13.) zawierającą 0,050-0,150 g azotu azotanowego w zależności od wybranego wariantu.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Patrz rozdz. 2.2.1.

2.2.3. Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Devarda

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania azotu azotanowego i amonowego z redukcją według Devarda (zmodyfikowaną dla każdego z wariantów a, b i c).

2. ZAKRES STOSOWANIA

Patrz rozdz. 2.2.1.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na redukcji azotanów i azotynów do amoniaku w silnie alkalicznym roztworze za pomocą stopu składającego się z 45% Al, 5% Zn i 50% Cu (stop Devarda), następnie oddestylowaniu amoniaku, jego absorpcji w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego i odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu siarkowego za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczania stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną nie zawierającą dwutlenku węgla ani żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony (1+1).

4.2. Kwas siarkowy, roztwór mianowany o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N)

4.3. Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N)

} dla wariantu a

4.4. Kwas siarkowy, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N)

4.5. Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N)

} dla wariantu b
(patrz uwaga 2
rozdz. 2.1.)

4.6. Kwas siarkowy, roztwór mianowany o stężeniu 0,25 mol/l (0,5 N)

4.7. Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,5 mol/l (0,5 N)

} dla wariantu c
(patrz uwaga 2
rozdz. 2.1.)

4.8. Stop Devarda cz.d.a. o takim stopniu rozdrobnienia, aby: 90-100% przechodziło przez sito o boku oczka kwadratowego poniżej 0,25 mm oraz 50-70% przechodziło przez sito o boku oczka kwadratowego poniżej 0,075 mm.

Zaleca się stosowanie opakowania zawierającego nie więcej niż 100 g stopu.

4.9. Wodorotlenek sodu, nie zawierający amoniaku, roztwór o stężeniu około 30% (m/m).

4.10. Roztwory wskaźników

4.10.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) i dopełnić wodą do 1 l.

Roztwór B: Rozpuścić 1 g błękitu metylenowego w wodzie i dopełnić wodą do 1 l.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwoma objętościami roztworu B.

Wskaźnik ma zabarwienie fioletowe w roztworze kwaśnym, szare w roztworze obojętnym i zielone w roztworze alkalicznym. Do oznaczania użyć 0,5 ml (10 kropli) tego wskaźnika.

4.10.2. Czerwień metylowa, roztwór

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu. Uzupełnić wodą do 100 ml i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten (4-5 kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.11. Etanol 96%

4.12. Azotan sodu cz.d.a.

5. APARATURA

Patrz rozdz. 2.1.

5.1. Aparat destylacyjny składający się z kolby okrągłodennej o odpowiedniej pojemności, podłączonej do chłodnicy rurką destylacyjną z łapaczem kropel. Odbieralnik wyposażony jest dodatkowo w łapacz bańkowy zapobiegający wszelkim stratom amoniaku. Aparat do oznaczania przedstawiono na rys. 5.

5.2. Pipety o pojemności: 10, 20, 25, 50, 100 i 200 ml.

5.3. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml.

5.4. Wstrząsarka obrotowa (35-40 obrotów/min).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII DO BADAŃ

Patrz rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu do badań

Patrz rozdz. 2.1.

7.2. Wykonanie oznaczania

Ilość azotu azotanowego zawarta w objętości roztworu pobranej do oznaczania nie powinna przekraczać maksymalnej ilości podanej w tabeli 1.

Zgodnie z wybranym wariantem umieścić w odbieralniku dokładnie odmierzoną ilość mianowanego roztworu kwasu siarkowego, jak podano w tabeli 1. Dodać odpowiednią ilość wybranego roztworu wskaźnika (4.10.1.) lub (4.10.2.) i tyle wody, aby uzyskać objętość 50 ml. Koniec rurki przedłużającej chłodnicę powinien znajdować się poniżej poziomu roztworu. Napełnić łapacz bańkowy wodą destylowaną.

Pobrać pipetą odpowiednią objętość roztworu próbki, jak podano w tabeli 1 metoda wg rozdz.2.1., i umieścić w kolbie destylacyjnej.

Do kolby destylacyjnej dodać tyle wody, aby uzyskać objętość 250-300 ml, następnie 5 ml etanolu (4.11.) i 4 g stopu Devarda (4.8.) (patrz uwaga 2).

Uważając, aby uniknąć strat amoniaku, dodać do kolby około 30 ml 30% (m/m) roztworu wodorotlenku sodu (4.9.), a w przypadku próbek rozpuszczalnych w kwasie chlorowodorowym (4.1.), dodatkową ilość wystarczającą do zobojętnienia tej ilości kwasu chlorowodorowego, która jest zawarta w objętości roztworu pobranej do oznaczania. Podłączyć kolbę destylacyjną do aparatu, zapewniając szczelność połączeń. Ostrożnie wstrząsać kolbą, aby wymieszać jej zawartość.

Następnie łagodnie ogrzewać, tak aby uwalnianie wodoru znacznie spadło w ciągu około 0,5 godz i aby ciecz się zagotowała. Kontynuować destylację zwiększając ogrzewanie, tak aby przynajmniej 200 ml oddestylowało w ciągu 30 min (nie przedłużać destylacji powyżej 45 min).

Gdy destylacja zostanie zakończona, odłączyć odbieralnik od aparatu, ostrożnie przemyć rurkę przedłużającą i łapacz bańkowy, zbierając popłuczyny w odbieralniku. Nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkować zgodnie z procedurą podaną w rozdz. 2.1.

U w a g a 2

W obecności soli wapnia, takich jak azotan wapnia i azotan wapniowo-amonowy, konieczne jest dodanie przed destylacją 0,700 g fosforanu sodu ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), na każdy gram próbki zawarty w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania, aby zapobiec tworzeniu się $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

7.3. Próba ślepa

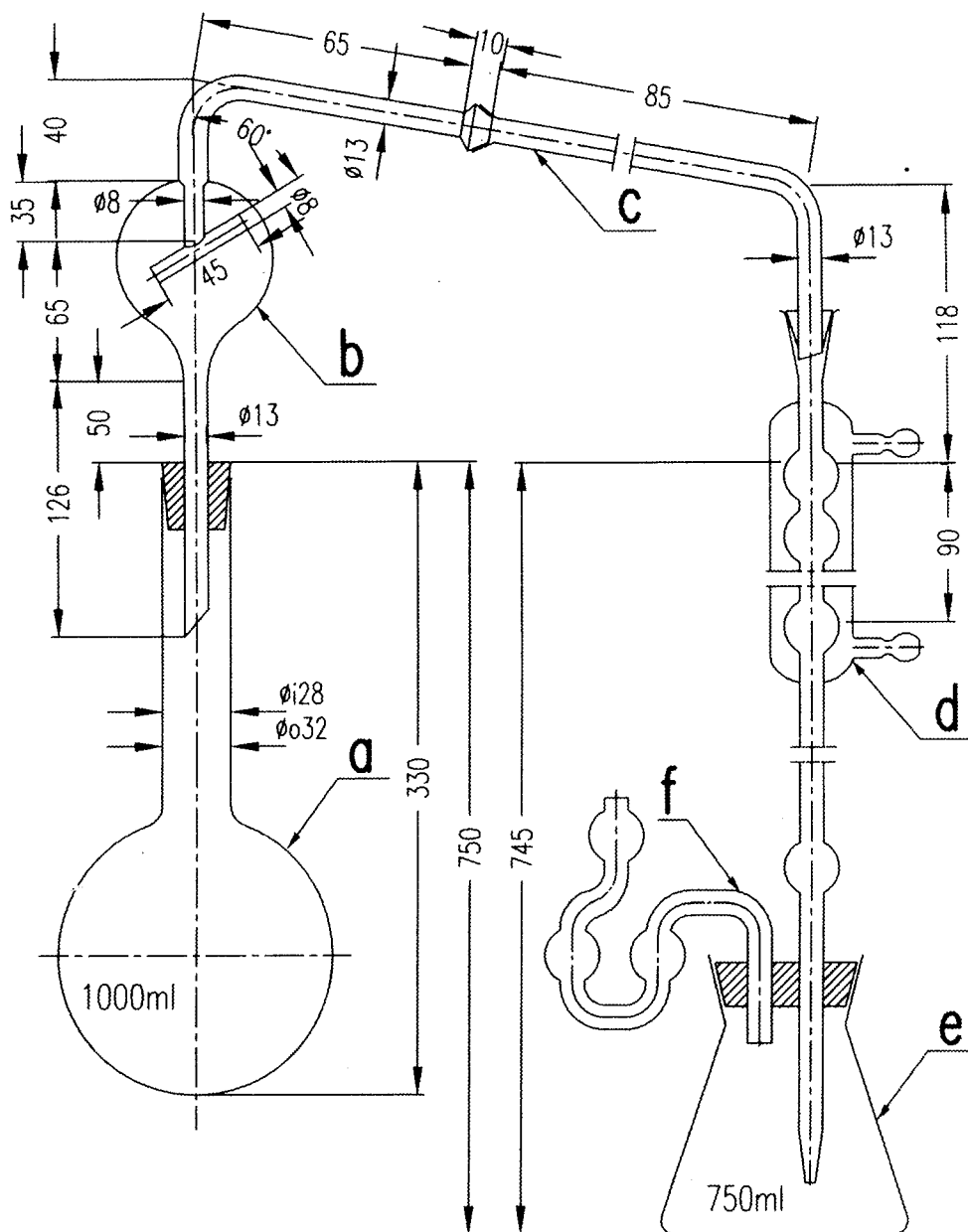
W takich samych warunkach przeprowadzić próbę ślepa i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. Badanie kontrolne

Przed wykonaniem analizy sprawdzić, czy aparat pracuje prawidłowo i czy metoda jest stosowana poprawnie, przy użyciu odpowiedniej porcji świeżo przygotowanego roztworu azotanu sodu (4.12.) zawierającej 0,50-0,150 g azotu azotanowego w zależności od wybranego wariantu.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Patrz rozdz. 2.2.1.



Rysunek 5
Aparat destylacyjny do oznaczania azotu

- (a) Kolba okrągłodenna z długą szyjką, o pojemności 750 ml (1000 ml), z rozszerzonym brzegiem.
 - (b) Rurka destylacyjna z łapaczem kropel i szlifem kulistym (nr 18) na wyjściu.
 - (c) Zgięta rurka szklana ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu i stożkiem ściekowym na wyjściu (zamiast szlifem kulistym można użyć odpowiedniej złączki gumowej).
 - (d) Chłodnica sześciokulowa z rurką przedłużającą zamocowaną w korku gumowym utrzymującym łapacz bańkowy.
 - (e) Kolba-odbieralnik o pojemności 750 ml.
 - (f) Łapacz bańkowy zapobiegający stratom amoniaku.
- Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.

2.3. OZNACZANIE AZOTU CAŁKOWITEGO

2.3.1. Oznaczanie azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia w nieobecności azotanów

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia w nieobecności azotanów.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się wyłącznie do cyjanamidu wapnia (w nieobecności azotanów).

3. ZASADA METODY

Metoda polega na mineralizacji badanej próbki metodą Kjeldahla, oddestylowaniu powstałego amoniaku, jego absorpcji w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego i odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczania stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną, nie zawierającą dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas siarkowy, roztwór rozcieńczony ($d = 1,54 \text{ g/cm}^3$), zmieszać jedną objętość kwasu siarkowego ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) z jedną objętością wody.

4.2. Siarczan potasu cz.d.a.

4.3. Tlenek miedzi (CuO), 0,3-0,4 g do każdego oznaczania lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi, od 0,95 do 1,25 g do każdego oznaczania.

4.4. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 30% (m/m) ($d = 1,33 \text{ g/cm}^3$), nie zawierający amoniaku.

4.5. Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N)

4.6. Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N)

} dla wariantu a
(patrz
rozdz. 2.1.)

4.7. Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N)

4.8. Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N)

} dla wariantu b
(patrz uwaga 2
rozdz. 2.1.)

4.9. Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu 0,25 mol/l, (0,5 N)

4.10. Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór o stężeniu 0,5 mol/l (0,5 N)

} dla wariantu c
(patrz uwaga 2
rozdz. 2.1.)

4.11. Roztwory wskaźników

4.11.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) i dopełnić wodą do 1 l.

Roztwór B: Rozpuścić 1 g błękitu metylenowego w wodzie i dopełnić wodą do 1 l. Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwoma objętościami roztworu B.

Wskaźnik ma zabarwienie fioletowe w roztworze kwaśnym, szare w roztworze obojętnym i zielone w roztworze alkalicznym. Do oznaczania użyć 0,5 ml (10 kropli) tego wskaźnika.

4.11.2. Czerwień metylowa, roztwór

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu i dopełnić wodą do 100 ml. Jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten w ilości 4-5 kropli można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.12. Granulki z pumeksu przeciw przegrzewaniu roztworu, wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone.

4.13. Tiocyjanian potasu cz.d.a.

5. APARATURA

5.1. Aparat destylacyjny, patrz rozdz. 2.1.

5.2. Kolba Kjeldahla z długą szyjką, odpowiedniej pojemności.

5.3. Pipety o pojemności: 50, 100 i 200 ml.

5.4. Kolba pomiarowa o pojemności 250 ml.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKİ DO BADAŃ

Patrz rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu do badań

Odważyć 1 g próbki z dokładnością do 0,001 g i umieścić w kolbie Kjeldahla. Dodać 50 ml rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego (4.1.), 10-15 g siarczanu potasu (4.2.) i zalecony katalizator (4.3.). Powoli ogrzewać, aby odparować wodę, łagodnie gotować przez 2 godz, pozostawić do ochłodzenia i rozcieńczyć 100-150 ml wody. Przenieść ilościowo zawiesinę do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy sączek do suchej kolby.

7.2. Wykonanie oznaczania

Zgodnie z wybranym wariantem a, b, c (patrz metoda wg rozdz. 2.1.) odmierzyć pipetą 50, 100 lub 200 ml badanego roztworu i umieścić w kolbie destylacyjnej. Oddestylować amoniak metodą wg rozdz. 2.1., dodając tyle roztworu wodorotlenku sodu (4.4.), aby zapewnić jego znaczny nadmiar.

7.3. Próba ślepa

W tych samych warunkach przeprowadzić próbę ślepa i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. Badanie kontrolne

Przed wykonaniem oznaczania sprawdzić, czy aparat działa prawidłowo i czy zastosowano właściwy zakres metody, posługując się odpowiednią ilością wzorcowego roztworu tiocyjanianu potasu (4.13.), odpowiadającą stężeniu azotu w próbce.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Wynik oznaczania wyrazić jako procent azotu (N) zawartego w badanym nawozie

Wariant a: $\% N = (50 - A) \times 0,700$

Wariant b: $\% N = (50 - A) \times 0,700$

Wariant c: $\% N = (35 - A) \times 0,875$

A – ilość roztworu wodorotlenku sodu zużyta do odmiareczkowania nadmiaru kwasu siarkowego w odbieralniku, ml.

2.3.2. Oznaczanie azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia zawierającym azotany**1. DZIEDZINA**

W rozdziale opisano metodę oznaczania azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do cyjanamidu wapnia zawierającego azotany.

3. ZASADA METODY

Metody nie można stosować do bezpośredniego oznaczania cyjanamidów wapnia zawierających azotany. Z tego powodu przed mineralizacją Kjeldahla azot azotanowy redukuje się do amoniaku metalicznym żelazem i chlorkiem cynawym.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczania stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną, nie zawierającą dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

- 4.1. **Kwas siarkowy** ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$).
- 4.2. **Sproszkowane żelazo** zredukowane wodorem.
- 4.3. **Siarczan potasu** cz.d.a., drobno sproszkowany.
- 4.4. **Kwas siarkowy**, roztwór o stężeniu $0,05 \text{ mol/l}$ ($0,1 \text{ N}$)
- 4.5. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$ ($0,1 \text{ N}$)
- 4.6. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$ ($0,2 \text{ N}$)
- 4.7. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu $0,2 \text{ mol/l}$ ($0,2 \text{ N}$)
- 4.8. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu $0,25 \text{ mol/l}$ ($0,5 \text{ N}$)
- 4.9. **Wodorotlenek sodu lub potasu** wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu $0,5 \text{ mol/l}$ ($0,5 \text{ N}$)
- dla wariantu a (patrz rozdz. 2.1.)
- dla wariantu b (patrz uwaga 2 rozdz. 2.1.)
- dla wariantu c (patrz uwaga 2 rozdz. 2.1.)

4.10. **Roztwory wskaźników**

4.10.1. **Wskaźnik mieszany**

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$ ($0,1 \text{ N}$) i dopełnić wodą do 1 l.

Roztwór B: Rozpuścić 1 g błękitu metylenowego w wodzie i dopełnić wodą do 1 l.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwoma objętościami roztworu B.

Wskaźnik ma zabarwienie fioletowe w roztworze kwaśnym, szare w roztworze obojętnym i zielone w roztworze alkalicznym. Do oznaczania użyć $0,5 \text{ ml}$ (10 kropli) roztworu wskaźnika.

4.10.2. **Czerwień metylowa**, roztwór

Rozpuścić $0,1 \text{ g}$ czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu, dopełnić do 100 ml wodą, i jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik w ilości 4-5 kropli można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.11. **Chlorek cynawy**, roztwór

Rozpuścić 120 g chlorku cynawego ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) w 400 ml stężonego kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/cm}^3$) i uzupełnić wodą do 1 l. Roztwór przygotowany tuż przed użyciem powinien być całkowicie klarowny. Sprawą zasadniczą jest sprawdzenie zdolności redukcyjnej chlorku cynawego.

U w a g a

Rozpuścić $0,5 \text{ g}$ chlorku cynawego ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) w 2 ml stężonego kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/cm}^3$) i uzupełnić wodą do 50 ml . Następnie dodać 5 g soli

Rochelle (winianu sodowo-potasowego) i taką ilość wodorowęglanu sodu, aby roztwór wykazywał odczyn alkaliczny podczas badania papierkiem lakmusowym.

Następnie miareczkować roztworem jodu o stężeniu 0,1 N w obecności roztworu skrobi jako wskaźnika. W tak przygotowanym roztworze przynajmniej 80% całkowitej zawartości cyny powinno być w postaci jonów dwuwartościowych. Do miareczkowania należy użyć przynajmniej 35 ml roztworu jodu o stężeniu 0,1 N.

4.12. Wodorotlenek sodu, roztwór nie zawierający amoniaku o stężeniu około 30% (m/m) ($d = 1,33 \text{ g/cm}^3$).

4.13. Wzorcowy roztwór azotanowo-amoniakalny

Odważyć 2,5 g azotanu potasu cz.d.a. i 10,16 g siarczanu amonu cz.d.a., umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml, rozpuścić w wodzie i dopełnić do 250 ml. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 g azotu.

4.14. Granulki z pumeksu przeciw przegrzewaniu cieczy, wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone.

5. APARATURA

Patrz rozdz. 2.3.1.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBK

Patrz rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu do badań

Odważyć 1 g próbki z dokładnością do 0,001 g i umieścić w kolbie Kjeldahla. Dodać 0,5 g sproszkowanego żelaza (4.2.) i 50 ml roztworu chlorku cynawego (4.11.), zamieszać i odstawić na 0,5 godz. W międzyczasie po upływie 10 i 20 min ponownie zamieszać. Następnie dodać 10 g siarczanu potasu (4.3.) i 30 ml kwasu siarkowego (4.1.). Zagotować i kontynuować gotowanie przez 1 godz do pojawienia się białych oparów. Pozostawić do ochłodzenia i rozcieńczyć 100-150 ml wody. Zawiesinę przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia.

Azot amonowy w tym roztworze można także oddestylować bezpośrednio po dodaniu dużego nadmiaru roztworu wodorotlenku sodu (4.12.).

7.2. Wykonanie oznaczania

Zgodnie z wybranym wariantem a, b, c (patrz metoda wg rozdz. 2.1.) odmierzyć pipetą 50, 100 lub 200 ml badanego roztworu i umieścić w kolbie destylacyjnej. Oddestylować amoniak metodą wg rozdz. 2.1., dodając tyle roztworu wodorotlenku sodu (4.12.), aby zapewnić jego duży nadmiar.

7.3. Próba ślepa

W tych samych warunkach przeprowadzić próbę ślepą i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. Badanie kontrolne

Przed wykonaniem oznaczania sprawdzić, czy aparat działa prawidłowo i czy zastosowano właściwy zakres metody, posługując się wzorcowym roztworem zawierającym ilości azotu amonowego i azotanowego porównywalne z ilościami azotu cyjanamidowego i azotanowego zawartego w badanym cyjanamidzie wapnia. W tym celu umieścić 20 ml wzorcowego roztworu (4.13.) w kolbie Kjeldahla i wykonać oznaczanie metodą opisaną w (7.1.) i (7.2.).

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Wynik oznaczania wyrazić jako procent azotu całkowitego (N) zawartego w badanym nawozie:

Wariant a: $\% N = (50 - A) \times 0,700$

Wariant b: $\% N = (50 - A) \times 0,700$

Wariant c: $\% N = (35 - A) \times 0,875$.

2.3.3. Oznaczanie azotu całkowitego w moczniku

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania azotu całkowitego w moczniku.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się wyłącznie do nawozów mocznikowych, nie zawierających azotanów.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na przeprowadzeniu amidowej formy azotu w amoniak przez mineralizację stężonym kwasem siarkowym, oddestylowaniu amoniaku z alkalicznego roztworu i absorpcji w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego. Nadmiar kwasu odmiareczkowuje się mianowanym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną, nie zawierającą dwutlenku węgla ani żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas siarkowy, stężony ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$).

4.2. Wodorotlenek sodu, nie zawierający amoniaku, roztwór o stężeniu około 30% (m/m).

- 4.3. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N).
- 4.4. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, nie zawierający węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N)
- 4.5. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N)
- 4.6. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, nie zawierający węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N)
- 4.7. **Kwas siarkowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,25 mol/l (0,5 N)
- 4.8. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, nie zawierający węglanów, roztwór o stężeniu 0,5 mol/l (0,5 N)

} wariant a

} wariant b

} wariant c

4.9. Roztwory wskaźników**4.9.1. Wskaźnik mieszany**

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) i dopełnić wodą do 1 l.

Roztwór B: Rozpuścić 1 g błękitu metylenowego w wodzie i dopełnić wodą do 1 l.
Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwoma objętościami roztworu B.

Wskaźnik ma zabarwienie fioletowe w roztworze kwaśnym, szare w roztworze obojętnym i zielone w roztworze alkalicznym. Do oznaczania użyć 0,5 ml (10 kropli) wskaźnika.

4.9.2. Czerwień metylowa, roztwór

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu, uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik w ilości 4-5 kropli można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.10. Kawalki pumeksu lub porowatej porcelany wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone.**4.11. Mocznik cz.d.a.****5. APARATURA****5.1. Aparat destylacyjny**

Patrz rozdz. 2.1.

5.2. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml.**5.3. Pipety** o pojemności: 25, 50 i 100 ml.**6. PRZYGOTOWANIE PRÓBK**

Patrz rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu do badań

Odważyć 2,5 g przygotowanej próbki z dokładnością do 0,001 g, umieścić w kolbie Kjeldahla o pojemności 300 ml i zwilżyć 20 ml wody. Dodać 20 ml stężonego kwasu siarkowego (4.1.) i kilka kawałków pumeksu lub porcelany, aby zapobiec burzliwemu wrzeniu. W szyjce kolby umieścić lejek z długą nóżką. Zawartość kolby ogrzewać najpierw powoli, następnie zwiększyć grzanie i kontynuować do chwili pojawienia się białych oparów (30-40 min).

Ochłodzić do temperatury pokojowej, dodać 100-150 ml wody i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, a jeśli jest osad, przesączyć, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

7.2. Wykonanie oznaczania

Za pomocą pipety przenieść do kolby destylacyjnej: 25, 50 lub 100 ml tak otrzymanego roztworu, zgodnie z wybranym wariantem (patrz metoda wg rozdz.2.1.). Oddestylować amoniak, metodą wg rozdz. 2.1., dodając do kolby destylacyjnej tyle roztworu wodorotlenku sodu ($d = 1,33 \text{ g/cm}^3$) (4.2.), aby zapewnić znaczny jego nadmiar.

7.3. Próba ślepa

W tych samych warunkach przeprowadzić próbę ślepą i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. Badanie kontrolne

Przed wykonaniem analizy sprawdzić, czy aparat działa prawidłowo i czy metoda jest stosowana poprawnie, posługując się odpowiednią porcją świeżo przygotowanego roztworu mocznika (4.11.).

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Wynik oznaczania wyrazić jako procent azotu całkowitego (N) zawartego w badanym nawozie:

Wariant a: $\% N = (50 - A) \times 1,12$

Wariant b: $\% N = (50 - A) \times 1,12$

Wariant c: $\% N = (35 - A) \times 1,40$.

Przykład obliczeń:

$$\text{a: } \% N = \frac{(50 - A) \times 500 \times 0,0014 \times 100}{2,5 \times 25} = (50 - A) \times 1,12$$

$$\text{b: } \% N = \frac{(50 - A) \times 500 \times 0,0014 \times 2 \times 100}{2,5 \times 50} = (50 - A) \times 1,12$$

$$\text{c: } \% N = \frac{(35 - A) \times 500 \times 0,0014 \times 5 \times 100}{2,5 \times 100} = (35 - A) \times 1,40$$

2.4. OZNACZANIE AZOTU CYJANAMIDOWEGO

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania azotu cyjanamidowego.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Cyjanamid wapnia i mieszanina azotanu wapnia i cyjanamidu wapnia.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na wytrąceniu azotu cyjanamidowego w postaci kompleksu srebrowego i oznaczeniu w osadzie metodą Kjeldahla.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczania stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną, nie zawierającą dwutlenku węgla ani żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas octowy lodowaty

4.2. Amoniak, roztwór o stężeniu 10% (m/m) ($d = 0,96 \text{ g/cm}^3$).

4.3. Amoniakalny roztwór srebra, wg Tollensa.

Zmieszać 500 ml roztworu azotanu srebra (AgNO_3) o stężeniu 10% (m/m) z 500 ml roztworu amoniaku o stężeniu 10% (m/m) (4.2.).

Nie wystawiać roztworu na działanie światła, ciepła i powietrza. Zazwyczaj roztwór jest trwały przez wiele lat i dopóki jest klarowny nadaje się do oznaczania.

4.4. Kwas siarkowy ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$).

4.5. Siarczan potasu cz.d.a.

4.6. Tlenek miedzi (CuO), 0,3-0,4 g do każdego oznaczania lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi od 0,95 do 1,25 g do każdego oznaczania.

4.7. Wodorotlenek sodu, roztwór nie zawierający amoniaku, o stężeniu około 30% (m/m) ($d = 1,33 \text{ g/cm}^3$).

4.8. Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N).

4.9. Wodorotlenek sodu lub potasu, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N).

4.10. Roztwory wskaźników

4.10.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) i dopełnić wodą do 1 l.

Roztwór B: Rozpuścić 1 g błękitu metylenowego w wodzie i dopełnić wodą do 1 l.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwoma objętościami roztworu B.

Wskaźnik ma zabarwienie fioletowe w roztworze kwaśnym, szare w roztworze obojętnym i zielone w roztworze alkalicznym. Do oznaczania użyć 0,5 ml (10 kropli) roztworu.

4.10.2. *Czerwień metylowa, roztwór*

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu i dopełnić wodą do 100 ml. Przesączyć, jeśli to konieczne. Wskaźnik w ilości 4-5 kropli można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.11. **Granulki pumeksu**, zapobiegające miejscowemu przegrzewaniu cieczy, wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone.

4.12. **Tiocyanian potasu** cz.d.a.

5. APARATURA

5.1. **Aparat destylacyjny**, patrz rozdz. 2.1.

5.2. **Kolba pomiarowa Stohmanna** o pojemności 500 ml.

5.3. **Kolba Kjeldahla** z długą szyjką, o pojemności 300 lub 500 ml.

5.4. **Pipeta** o pojemności 50 ml.

5.5. **Wstrząsarka obrotowa** (35-40 obrotów/min).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Środki bezpieczeństwa

Przy używaniu amoniakalnego roztworu srebra należy zakładać okulary ochronne. Gdy na powierzchni cieczy utworzy się cieniutka błonka należy zachować szczególne środki ostrożności, ponieważ zamieszanie cieczy może spowodować wybuch.

7.2. Przygotowanie roztworu do badań

Odważyć 2,5 g próbki z dokładnością do 0,001 g i umieścić w małym szklanym moździerzu. Rozetrzeć trzykrotnie próbkę, dolewając wodę po każdym roztarciu.

Próbkę przenieść ilościowo do pomiarowej kolby Stohmanna o pojemności 500 ml, przemywając moździerz, tłuczek i lejek wodą. Uzupełnić wodą do około 400 ml i dodać 15 ml kwasu octowego (4.1.). Wstrząsać na wstrząsarce obrotowej (5.5.) przez 2 godz. Następnie dopełnić wodą do 500 ml, wymieszać i przesączyć. Oznaczanie wykonać jak najszybciej.

7.3. Wykonanie oznaczania

Przenieść 50 ml przesączu do zlewki o pojemności 250 ml. Dodać roztworu amoniaku (4.2.) do uzyskania odczynu lekko alkalicznego i 30 ml ciepłego amoniakalnego roztworu azotanu srebra (4.3.), aby wytrącić żółty kompleks srebrowy cyjanamidu.

Zawartość zlewki zostawić na noc, przesączyć i przemyć osad zimną wodą, do zaniku śladów amoniaku.

Sączek z osadem umieścić w kolbie Kjeldahla, dodać 10-15 g siarczanu potasu (4.5.), katalizatora (4.6.) w zalecanej ilości, następnie dodać 50 ml wody i 25 ml stężonego kwasu siarkowego (4.4.).

Ogrzewać kolbę powoli, łagodnie wstrząsając, do momentu, aż zawartość zacznie wrzeć. Zwiększyć grzanie i gotować, aż zawartość kolby stanie się bezbarwna lub bladozielona. Kontynuować gotowanie przez 1 godz, następnie pozostawić do ochłodzenia. Przenieść ciecz ilościowo z kolby Kjeldahla do kolby destylacyjnej, dodać kilka granulek pumeksu zapobiegających miejscowemu przegrzewaniu cieczy (4.11.), dopełnić wodą do objętości około 350 ml i wymieszać. Oddestylować amoniak metodą wg rozdz. 2.1, wariant a, dodając taką ilość roztworu wodorotlenku sodu (4.7.), aby zapewnić jego znaczny nadmiar.

7.4. Próba ślepa

W tych samych warunkach przeprowadzić próbę ślepą i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.5. Badanie kontrolne

Przed wykonaniem analizy sprawdzić, czy aparat działa prawidłowo i czy zastosowano właściwy zakres metody, posługując się odpowiednią ilością wzorcowego roztworu tiocyjanianu potasu (4.12.) odpowiadającą 0,05 g azotu.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Wynik oznaczania wyrazić jako procent azotu cyjanamidowego zawartego w badanym nawozie.

$$\% N = (50 - A) \times 0,56$$

A - ilość roztworu wodorotlenku sodu zużyta do odmiareczkowania nadmiaru kwasu siarkowego w odbieralniku, ml.

2.5. OZNACZANIE BIURETU W MOCZNIKU

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania biuretu w moczniku.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się wyłącznie do mocznika.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na wytworzeniu fioletowego związku kompleksowego biuretu z jonami miedzi dwuwartościowej, w środowisku alkalicznym, w obecności winianu sodowo-potasowego i pomiarze absorbancji roztworu przy długości fali 546 nm.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną, nie zawierającą dwutlenku węgla oraz amoniaku. Jakość wody jest szczególnie istotna w tym oznaczaniu.

4.1. Metanol

4.2. Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu około 0,05 mol/l (0,1 N).

4.3. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 0,1 mol/l (0,1 N).

4.4. Alkaliczny roztwór winianu sodowo-potasowego

W kolbie pomiarowej o pojemności 1 l rozpuścić 40 g wodorotlenku sodu w 500 ml wody i pozostawić do ochłodzenia. Dodać 50 g winianu sodowo-potasowego ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$) i dopełnić wodą do kreski. Przed użyciem roztwór odstawić na 24 godz.

4.5. Siarczan miedzi, roztwór

W kolbie pomiarowej o pojemności 1 l rozpuścić 15 g siarczanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) w 500 ml wody. Dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

4.6. Biuret, roztwór wzorcowy, świeżo przygotowany.

W kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml rozpuścić w wodzie 0,25 g czystego biuretu, dopełnić do kreski i wymieszać.

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,001 g biuretu (biuret można uprzednio oczyścić, przemywając najpierw roztworem amoniaku o stężeniu 10%, następnie acetonem i susząc pod próżnią).

4.7. Roztwór wskaźnika

W kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu i dopełnić wodą do 100 ml. Jeśli roztwór nie jest klarowny, należy go przesączyć.

5. APARATURA

- 5.1. **Spektrofotometr lub fotokolorymetr** z filtrami o odpowiedniej czułości i dokładności pozwalający na wykonanie pomiarów przy długości fali 546 nm.
- 5.2. **Kolby pomiarowe** o pojemności: 100, 250 i 1000 ml.
- 5.3. **Pipety** o pojemności: 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml lub biureta o pojemności 25 ml z podziałką co 0,05 ml.
- 5.4. **Zlewka** o pojemności 250 ml.

6. Przygotowanie próbki

Patrz rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie krzywej wzorcowej

Przenieść: 0, 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml wzorcowego roztworu biuretu (4.6.) do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. Dopełnić wodą do około 50 ml, dodać jedną kroplę wskaźnika (4.7.) i zobojętnić, jeśli to konieczne, roztworem kwasu siarkowego (4.2.). Dodać 20 ml alkalicznego roztworu winianu sodowo-potasowego (4.4.), a następnie 20 ml roztworu siarczanu miedzi (4.5.).

U w a g a :

Objętości roztworów wzorcowych należy odmierzać dwiema dokładnymi biuretami lub pipetami.

Roztwory w kolbach uzupełnić wodą do 100 ml, wymieszać i termostatować przez 15 min w temperaturze $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Stosując jako odnośnik roztwór nie zawierający biuretu, zmierzyć absorbancję każdego roztworu przy długości fali 546 nm, używając kuwet o odpowiedniej grubości warstwy pochłaniającej. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową zaznaczając wartości absorbancji na osi rzędnych, a na osi odciętych odpowiadające im ilości biuretu w miligramach.

7.2. Przygotowanie roztworu do oznaczania

Odważyć 10 g badanej próbki, z dokładnością do 0,001 g, rozpuścić w około 150 ml wody w kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml, uzupełnić do kreski i, jeśli to konieczne, przesączyć.

U w a g a 1

Jeśli próbka do analizy zawiera więcej niż 0,015 g azotu amonowego, rozpuścić ją w 50 ml metanolu (4.1.) w zlewce o pojemności 250 ml. Zmniejszyć objętość do około 25 ml przez odparowanie. Przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml. Dopełnić wodą do kreski i, jeśli to konieczne, przesączyć przez suchy karbowany sączone do suchego naczynia.

U w a g a 2

Jeśli w próbce jest obecna jakaś substancja koloidalna, mogą się pojawić trudności podczas sączenia. W takim przypadku roztwór do oznaczania przygotować następująco: rozpuścić próbkę do badań w 150 ml wody, dodać 2 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1 mol/l (1 N) i przesączyć roztwór przez podwójny twardy sączek z bibuły do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml. Przemyć sączki wodą i uzupełnić objętość do kreski. Dalej postępować według metody opisanej w (7.3.).

7.3. Wykonanie oznaczania

Zgodnie z przewidywaną zawartością biuretu w nawozie przenieść pipetą 25 lub 50 ml roztworu przygotowanego wg (7.2.) do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml i, jeśli to konieczne, zubożyć roztworem kwasu siarkowego (4.2.) lub roztworem wodorotlenku sodu (4.3.), używając czerwieni metylowej jako wskaźnika, a następnie dodać 20 ml alkalicznego roztworu winianu sodowo-potasowego (4.4.) i 20 ml roztworu siarczynu miedzi (4.5.). Uzupełnić wodą do kreski, dokładnie wymieszać i termostatować 15 min w temperaturze $30 \pm 2^\circ \text{C}$. Następnie wykonać pomiary absorbancji i obliczyć zawartość biuretu w badanym moczniku.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

$$\% \text{ biuretu} = \frac{C \times 2,5}{V} \text{ lub } \frac{C \times 25}{m \times V}$$

gdzie:

C - masa biuretu odczytana z krzywej wzorcowej, mg

V - objętość roztworu próbki pobrana do oznaczania, ml

m - masa próbki, g.

2.6. OZNACZANIE RÓŻNYCH POSTACI AZOTU W TEJ SAMEJ PRÓBCE

2.6.1. Oznaczanie różnych postaci azotu w tej samej próbce w nawozach zawierających azot: azotanowy, amonowy, amidowy, cyjanamidowy

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania jednej postaci azotu w obecności innych postaci.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Nawozy zamieszczone w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu zawierające azot w różnych postaciach.

3. ZASADA METODY

3.1. Azot całkowity rozpuszczalny i nierozpuszczalny

Według wykazu nawozów zamieszczonych w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu oznaczanie odnosi się do produktów zawierających cyjanamid wapnia.

3.1.1. *W nieobecności azotanów* oznaczanie w próbce do badań wykonuje się, stosując bezpośrednią mineralizację Kjeldahla.

3.1.2. *W obecności azotanów* oznaczanie w próbce do badań wykonuje się, stosując mineralizację Kjeldahla, po uprzedniej redukcji azotanów przy użyciu metalicznego żelaza i chlorku cynawego.

W obu przypadkach amoniak oznacza się metodą wg rozdz. 2.1.

U w a g a

Jeśli analiza wykaże zawartość nierozpuszczalnego azotu powyżej 0,5%, znaczy to, że nawóz zawiera inne niż cyjanamidowy postacie nierozpuszczalnego azotu, których nie wymieniono w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3.2. Postacie rozpuszczalnego azotu

Poniższe oznaczania wykonuje się z różnych ilości próbki pobranych z tego samego roztworu.

3.2.1 *Azot całkowity rozpuszczalny*

3.2.1.1. W nieobecności azotanów oznacza się, stosując bezpośrednią mineralizację Kjeldahla.

3.2.1.2. W obecności azotanów oznacza się, stosując mineralizację Kjeldahla porcji roztworu otrzymanego po redukcji według Ulscha. W obu przypadkach amoniak oznacza się metodą wg rozdz.2.1.

3.2.2. *Azot całkowity rozpuszczalny*, z wyjątkiem azotu azotanowego, oznacza się stosując, mineralizację Kjeldahla po uprzednim usunięciu azotu azotanowego siarczanem żelazawym w środowisku kwaśnym. Amoniak oznacza się metodą wg rozdz.2.1.

3.2.3. *Azot azotanowy* obliczany z różnicy.

3.2.3.1. W nieobecności cyjanamidu wapnia oblicza się z różnicy między (3.2.1.2.) a (3.2.2.) lub z różnicy między całkowitym azotem rozpuszczalnym (3.2.1.2.) a sumą azotu amonowego i amidowego azotu organicznego (3.2.4. + 3.2.5.).

3.2.3.2. W obecności cyjanamidu wapnia oblicza się z różnicy między (3.2.1.2) a (3.2.2) lub z różnicy między (3.2.1.2.) a sumą (3.2.4. + 3.2.5. + 3.2.6.).

3.2.4. *Azot amonowy*

3.2.4.1. Azot amonowy sam i w obecności azotu azotanowego oznacza się metodą wg rozdz.2.1.

3.2.4.2. W obecności azotu amidowego i/lub azotu cyjanamidowego oznacza się przez destylację na zimno słabo zasadowego roztworu, a wydzielony amoniak absorbuje się w mianowanym roztworze kwasu siarkowego, i oznacza metodą wg rozdz.2.1.

3.2.5. *Azot amidowy*

3.2.5.1. Oznacza się przez konwersję do amoniaku (z zastosowaniem ureazy), wydzielony amoniak miareczkuje się mianowanym roztworem kwasu chlorowodorowego.

lub

3.2.5.2. Oznacza się grawimetrycznie z użyciem ksanthidrolu: azot amidowy można obliczać razem ze współstrąconym biuretem bez większego błędu; zawartość biuretu jest na ogół niska w stosunku do wartości bezwzględnej w nawozach wieloskładnikowych.

3.2.5.3. Azot amidowy oblicza się z różnicy wg poniższej tabeli:

Przypadek	Azot azotanowy	Azot amonowy	Azot cyjanamidowy	Różnica
1	nieobecny	obecny	obecny	$(3.2.1.1.) - (3.2.4.2. + 3.2.6.)$
2	obecny	obecny	obecny	$(3.2.2.) - (3.2.4.2. + 3.2.6.)$
3	nieobecny	obecny	nieobecny	$(3.2.1.1.) - (3.2.4.2.)$
4	obecny	obecny	nieobecny	$(3.2.2.) - (3.2.4.2.)$

3.2.6. Azot cyjanamidowy oznacza się przez jego wytrącenie w postaci związku srebra, azot oznacza się w osadzie metodą Kjeldahla.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosuje się wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

4.1. Siarczan potasu cz.d.a.

4.2. Sproszkowane żelazo, zredukowane wodorem (zalecona ilość żelaza powinna być zdolna do zredukowania przynajmniej 50 mg azotu azotanowego).

4.3. Tiocyjanian potasu cz.d.a.

4.4. Azotan potasu cz.d.a.

4.5. Siarczan amonu cz.d.a..

4.6. Mocznik cz.d.a.

4.7. Kwas siarkowy, roztwór rozcieńczony (1+1).

4.8. Kwas siarkowy, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N).

4.9. Wodorotlenek sodu, nie zawierający amoniaku, roztwór o stężeniu około 30% (m/m).

4.10. Wodorotlenek sodu lub potasu nie zawierający węglanów, roztwór o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N).

4.11. Chlorek cynawy, roztwór.

Rozpuścić 120 g chlorku cynawego ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) w 400 ml stężonego kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/cm}^3$) i dopełnić wodą do 1 l. Roztwór przygotowany tuż przed użyciem powinien być całkowicie klarowny.

U w a g a:

Niezbędne jest sprawdzenie zdolności redukcyjnej chlorku cynawego: rozpuścić 0,5 g chlorku cynawego ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) w 2 ml stężonego kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/cm}^3$) i dopełnić wodą do 50 ml. Następnie dodać 5 g soli Rochelle (winian

sodowo-potasowy) i taką ilość wodorowęglanu sodu, aby roztwór przy badaniu papierkiem lakmusowym wykazywał odczyn alkaliczny. Miareczkować roztworem jodu o stężeniu 0,1 N w obecności skrobi jako wskaźnika. 1 ml roztworu jodu o stężeniu 0,1 N odpowiada 0,01128 g ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Przynajmniej 80% całkowitej zawartości cyny w tak otrzymanym roztworze powinno być w postaci jonów dwuwartościowych. Dlatego też do miareczkowania należy zużyć co najmniej 35 ml roztworu jodu o stężeniu 0,1 N.

- 4.12. **Kwas siarkowy** ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$).
- 4.13. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór (1+1).
- 4.14. **Kwas octowy**, o stężeniu 96-100%.
- 4.15. **Kwas siarkowy**, roztwór o stężeniu około 30% (m/m).
- 4.16. **Siarczan żelazawy** ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), krystaliczny.
- 4.17. **Kwas siarkowy**, roztwór o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N).
- 4.18. **Alkohol oktylowy** (oktanol).
- 4.19. **Węglan potasu**, roztwór nasycony.
- 4.20. **Wodorotlenek sodu lub potasu**, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N), nie zawierający węglanów.
- 4.21. **Wodorotlenek baru**, roztwór nasycony.
- 4.22. **Węglan sodu**, o stężeniu 10% (m/m).
- 4.23. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór o stężeniu 2 mol/l (2 N).
- 4.24. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N).
- 4.25. **Roztwór ureazy**
Przygotować zawiesinę 0,5 g aktywnej ureazy w 100 ml wody. Roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.24.) doprowadzić pH do wartości 5,4, mierząc pehametrem.
- 4.26. **Ksanthydrol**, roztwór 5% (m/m) w etanolu lub metanolu (4.31.) (nie stosować odczynnika zawierającego dużą ilość substancji nierozpuszczalnych). Przygotowany roztwór można przechowywać przez 3 miesiące w dobrze zakorkowanej butelce, z dala od światła.
- 4.27. **Tlenek miedzi** (CuO), w ilości 0,3-0,4 g do każdego oznaczania lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi w ilości 0,95-1,25 g do każdego oznaczania.
- 4.28. **Granulki pumeksu** przeciw przegrzewaniu roztworu (4.28.), wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone.
- 4.29. **Roztwory wskaźników**
 - 4.29.1. **Roztwór wskaźnika mieszanego**
Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) i dopełnić wodą do 1 l.

Roztwór B: Rozpuścić 1 g błękitu metylenowego w wodzie i dopełnić do 1 l.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwoma objętościami roztworu B.

Wskaźnik ma zabarwienie fioletowe w roztworze kwaśnym, szare w roztworze obojętnym i zielone w roztworze alkalicznym. Do oznaczania użyć 0,5 ml (10 kropli) roztworu wskaźnika.

4.29.2. Czerwień metylowa, roztwór

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 96% etanolu. Dopełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik w ilości 4-5 kropli można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.30. Papierki wskaźnikowe

Papierki lakmusowe z błękitem bromotymolowym (lub inne papierki czułe na pH w zakresie od 6 do 8).

4.31. Etanol lub metanol, roztwór 96%.

5. APARATURA

5.1. Aparat destylacyjny

Patrz rozdz. 2.1. (rys.1, 2, 3 lub 4).

5.2. Aparat do oznaczania azotu amonowego wg (7.2.5.3.) (rys. 6).

Aparat składa się z odpowiedniej szklanej płuczki z dwoma szyjkami zaopatrzonymi w szlif, rurki łączącej z łapaczem kropel i rurki do wprowadzania powietrza. Rurki można podłączyć do płuczki za pomocą korka gumowego. Istotny jest kształt końcówek rurek wprowadzających powietrze, ponieważ pęcherzyki gazu powinny być doskonale rozproszone w roztworach zawartych w płuczce i absorberze. Najlepiej gdy są to małe bełkotki o zewnętrznej średnicy 20 mm i sześciu otworach o średnicy 1 mm znajdujących się wokół obrzeża.

5.3. Aparat do oznaczania azotu amidowego z użyciem ureazy wg (7.2.6.1.) (rys.7).

Aparat składa się z kolby Erlenmeyera, o pojemności 300 ml, i jest zaopatrzony w szklany wkrapłacz i mały absorber.

5.4. Wstrząsarka obrotowa (35-40 obrotów/min)

5.5. Pehametr

5.6. Suszarka laboratoryjna z regulacją temperatury.

5.7. Szklany sprzęt laboratoryjny

- **pipety** o pojemności: 2, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 ml,
- **kolby Kjeldahla** z długimi szyjkami, o pojemności: 300 i 500 ml,
- **kolby pomiarowe** o pojemności: 100, 250, 500 i 1000 ml,
- **tygle ze spiekami szklanym** o średnicy porów 5-15 μm ,
- **moździerze**.