



DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

Warszawa, dnia 1 września 2001 r.

Nr 91

TREŚĆ:
Poz.:

ROZPORZĄDZENIE

1016 — 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 6573

1016

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 umożliwiający 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) x 0,602
e) sód (Na) = tlenek sodu (Na₂O) x 0,742
f) siarka (S) = trójtlenek siarki (SO₃) x 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 P₂O₅), potas (K lub wyrażony jako tlenek potasu K₂O), wapń (Ca lub wyrażony jako tlenek wapnia CaO), magnez (Mg lub wyrażony jako tlenek magnezu MgO), sód (Na lub wyrażony jako tlenek sodu Na₂O) i siarka (S lub wyrażona jako trójtlenek siarki SO₃).

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 Na₂O, to jest 2,2% Na,
- 3) 5% trójtlenku siarki SO₃, 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 odłania 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 piętrenia”.

§ 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.

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 Objąsnienia
- 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 dłuższej 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 PRÓBKII 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, ujednorodnieniu 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 PRÓBKII

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 miękki.

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. Próbki końcowe, dla których 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.) przesiał 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 ujednorodniona.

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. **Kawałki 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 PRÓBKII

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 oznaczenia

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 odmiareczkuje 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	$(50 - A) \times 1,00$

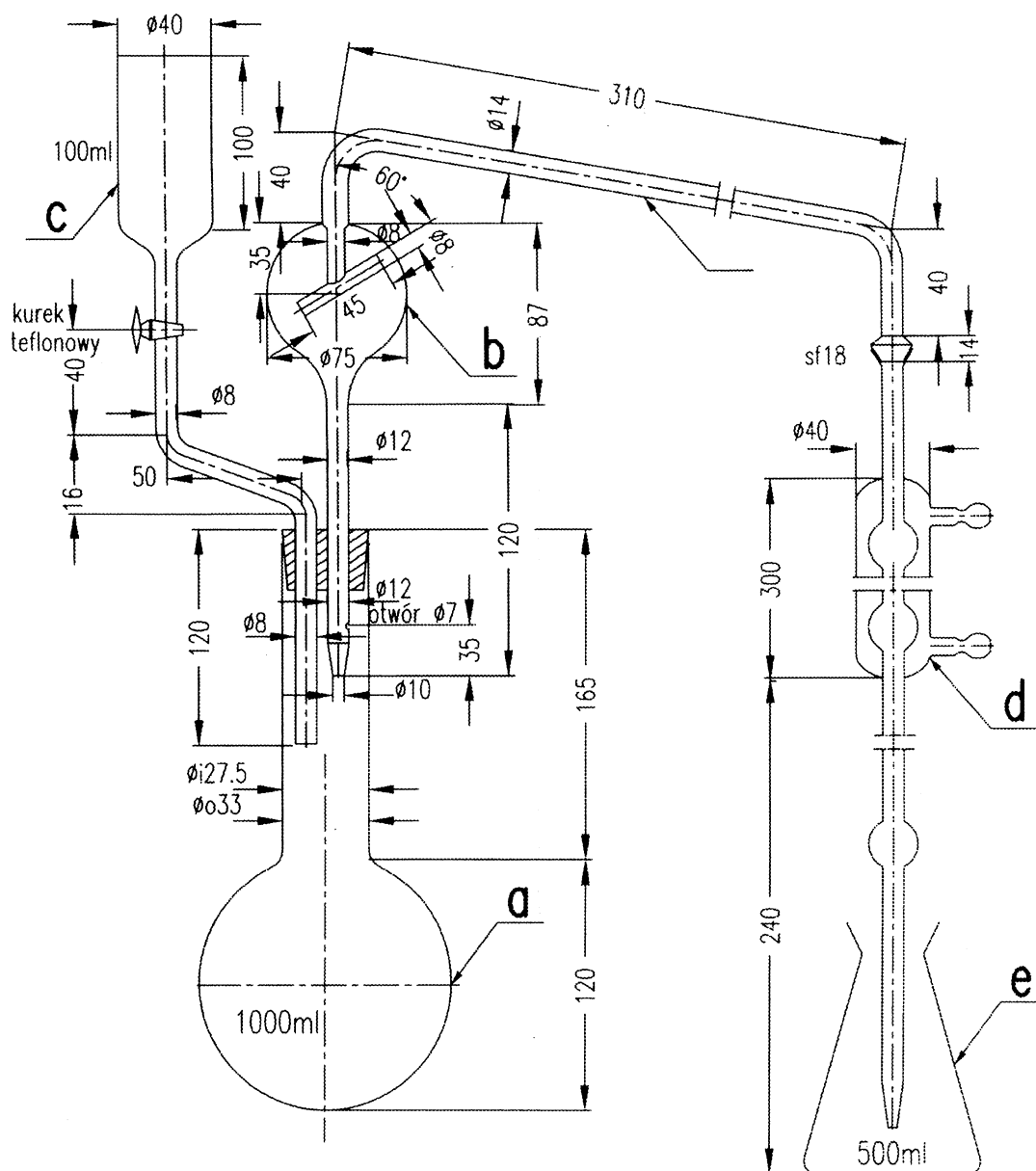
Wariant c

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.

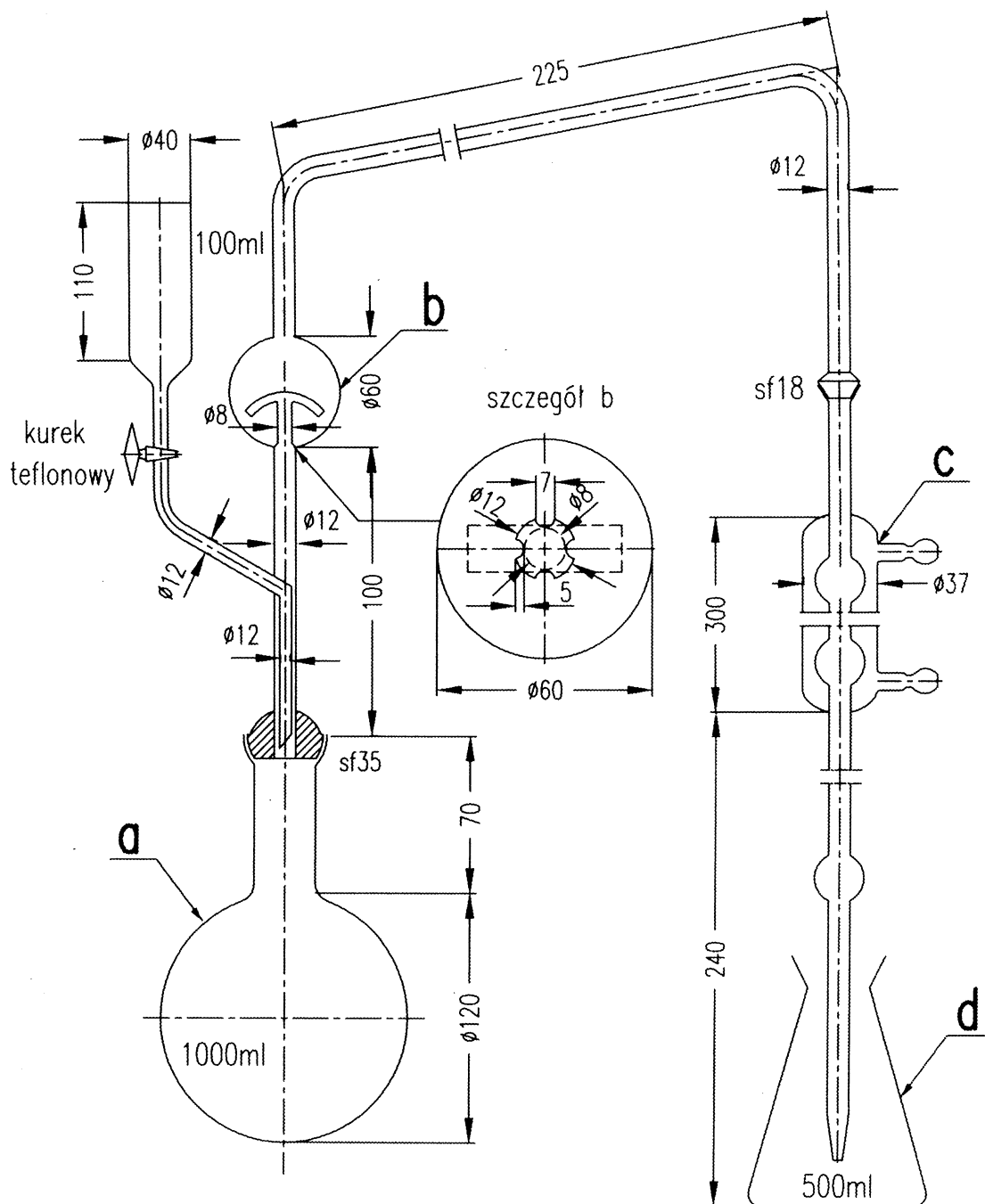
Nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkuje się za pomocą roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,5 mol/l (0,5 N).

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	$(35 - A) \times 1,400$



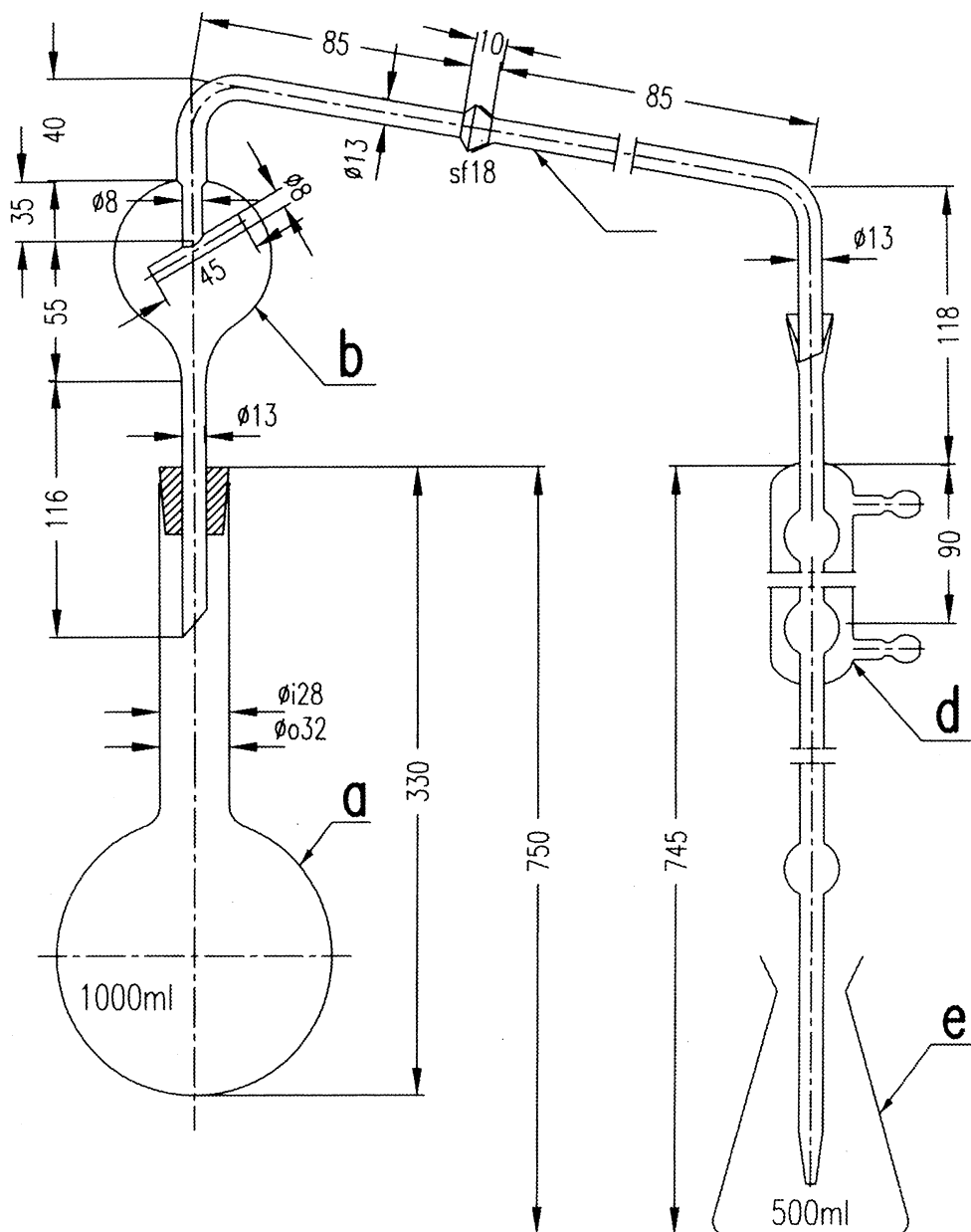
Rysunek 1
Aparat destylacyjny do oznaczania azotu

- Kolba okrągłodenna z długą szyjką o pojemności 1000 ml.
 - Rurka destylacyjna z łapaczem kropli, połączona z chłodnicą szlifem kulistym (nr 18) (szlif kulisty do połączenia chłodnicy można zastąpić odpowiednim korkiem gumowym).
 - Lejek z kurkiem teflonowym umożliwiającym dodawanie roztworu wodorotlenku sodu (kurek można zastąpić wężem gumowym z zaciskiem).
 - 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).
 - Kolba o pojemności 500 ml, do gromadzenia destylatu (odbieralnik).
- Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.



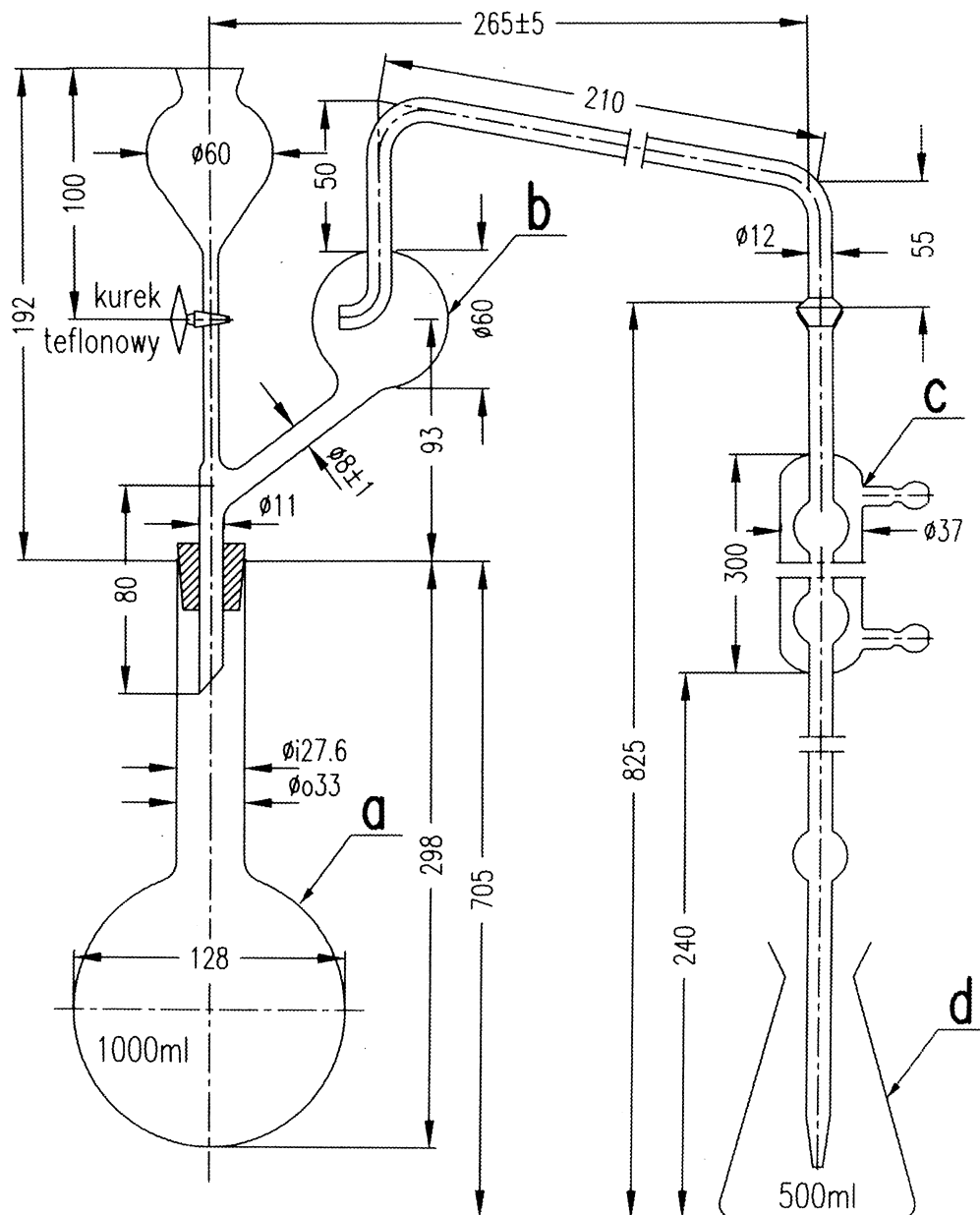
Rysunek 2
Aparat destylacyjny do oznaczania azotu

- (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.



Rysunek 3
Aparat destylacyjny do oznaczania azotu

- 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 szlifem kulistym 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.



Rysunek 4
Aparat destylacyjny do oznaczania azotu

- (a) Kolba okrągłodenna z długą szyjką, o pojemności 1000 ml, z rozszerzonym brzegiem.
- (b) Rurka destylacyjna z łapaczem kropli i szlifem kulistym (nr 18) na wyjściu, podłączona z boku do lejka, z kurkiem teflonowym, służącego do dodawania roztworu wodorotlenku sodu (zamiast szlifi kulistego można użyć odpowiedniego korka gumowego; kurek przy lejku można zastąpić węzłem gumowym z odpowiednim zaciskiem).
- (c) Chłodnica sześciokulowa ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu, połączona na wyjściu za pomocą węza gumowego, ze szklaną rurką przedłużającą (podłączenie do rurki destylacyjnej można wykonać za pomocą węza gumowego, szlif kulisty można zastąpić odpowiednim korkiem gumowym).
- (d) Kolba o pojemności 500 ml do gromadzenia destylatu (odbieralnik).

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 PRÓBKII
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.). Przemyc sztyjkę 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 przemyc 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 ślepa 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 0,1 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
(patrz uwaga 2
rozd. 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 1mm.

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

Rozpuścić 200 g chlorku magnezu ($MgCl_2 \times 6H_2O$) w około 600-700 ml wody, dodać 15 g siarczanu magnezu ($MgSO_4 \times 7H_2O$), aby zapobiec pienieniu. Następnie dodać 2 g tlenku magnezu, kilka kawałków pumeksu lub porcelany, zagotować i zatężyć zawieszynę 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 PRÓBKI 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 zubożyć 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 zubożyć 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
rozd. 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
rozd. 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

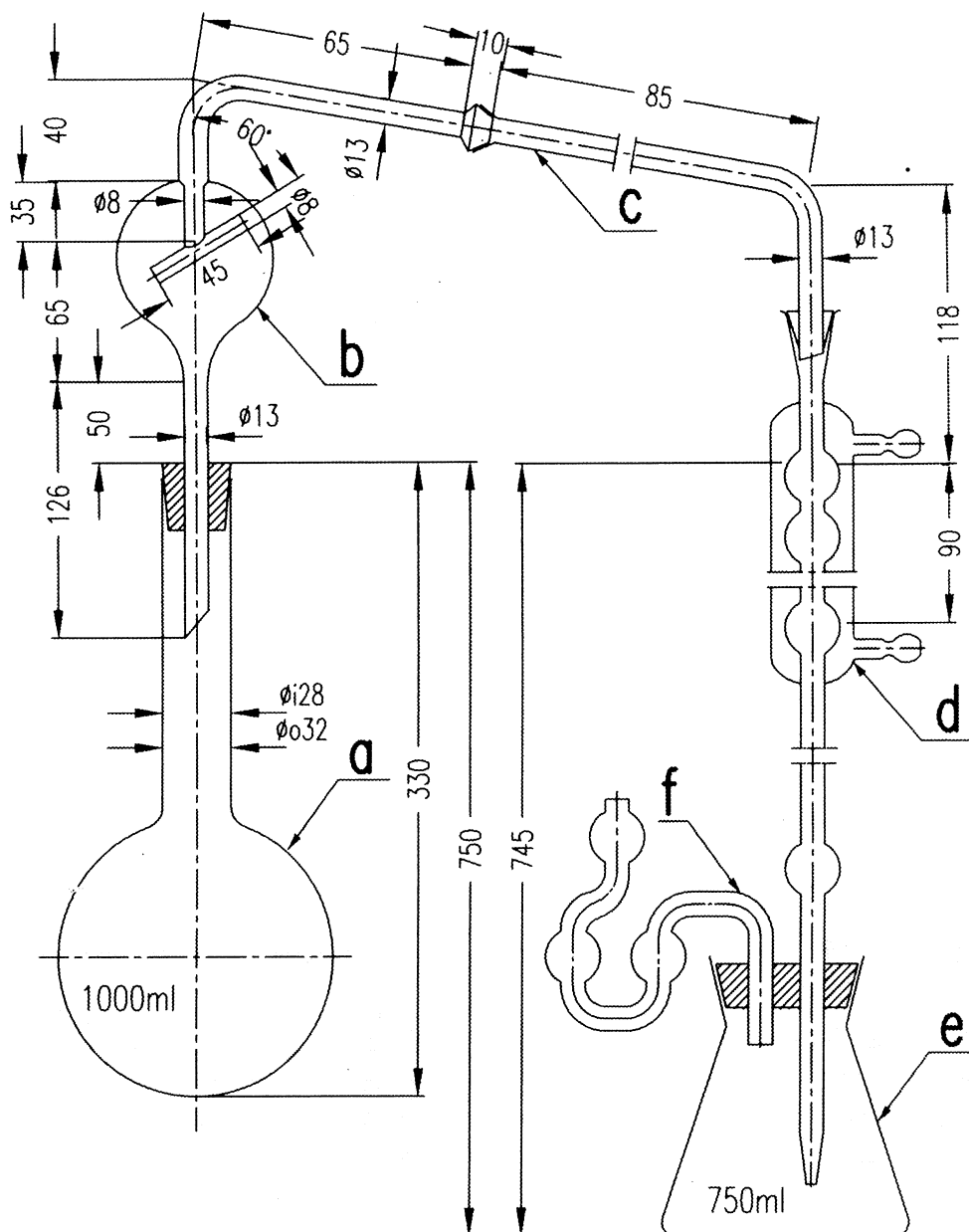
W takich samych warunkach przeprowadzić próbę ślepa i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

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. **Tiocyanian 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 PRÓBKII 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 mol/l (0,1 N)**
- 4.5. **Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N)**
- 4.6. **Kwas siarkowy, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N)**
- 4.7. **Wodorotlenek sodu lub potasu, wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N)**
- 4.8. **Kwas siarkowy, roztwór mianowany o stężeniu 0,25 mol/l (0,5 N)**
- 4.9. **Wodorotlenek sodu lub potasu wolny od węglanów, roztwór mianowany o stężeniu 0,5 mol/l (0,5 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 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 wskaźnika.

4.10.2. **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.

4.11. **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 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 PRÓBKII

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 oznaczenia

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 oznaczenie 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 odmiareczkuje 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. **Kawałki 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 ślepa 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:

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

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

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

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 moździerz. 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 metylovej 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 sącdek 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 1mol/l (1 N) i przesączyć roztwór przez podwójny twardy sączek z bibuły do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml. Przemyc 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, zobojętnić 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 ksanthydrołu: 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 oznaczania 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. **Tiocyanian 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 wkraplacz i mały absorber.

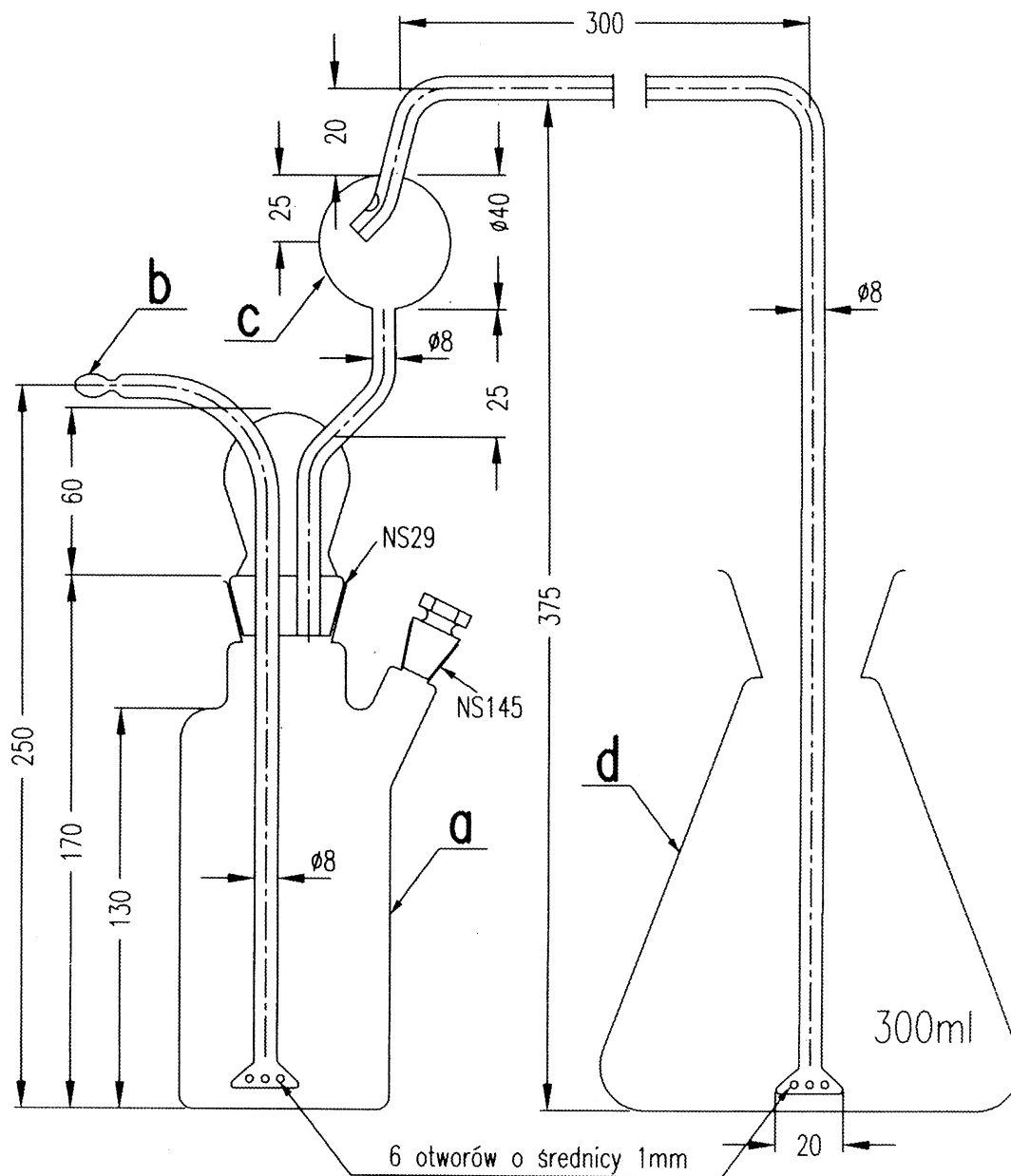
5.4. Wstrząsarka obrotowa (35-40 obrotów/min)

5.5. Pehametr

5.6. Suszarka laboratoryjna z regulacją temperatury.

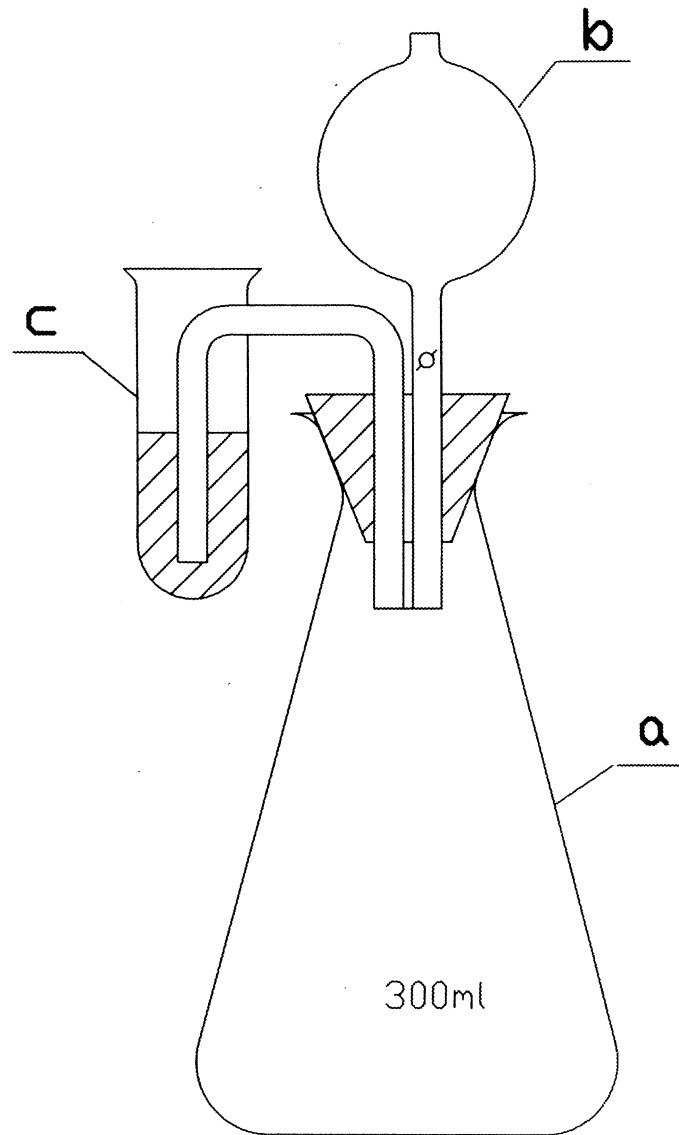
5.7. Szklany sprzęt laboratoryjny

- 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,
- tygły ze spiekami szklanymi o średnicy porów 5-15 μm ,
- moździerz.



Rysunek 6
Aparat do oznaczania azotu amonowego

- (a) Płuczka szklana z dwoma szyjkami.
- (b) Rurka do wyprowadzania powietrza.
- (c) Łapacz kropel.
- (d) Kolba – absorber o pojemności 300 ml.



Rysunek 7
Aparat do oznaczania azotu mocznikowego

- (a) Kolba Erlenmeyera o pojemności 300 ml.
- (b) Wkręplacz szklany.
- (c) Absorber.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz rozdz. 1.

7. OPIS METODY

7.1. Azot całkowity rozpuszczalny i nierozpuszczalny

7.1.1. *W nieobecności azotanów*

7.1.1.1. Mineralizacja

Odważyć, z dokładnością do 0,001 g, taką ilość próbki, która będzie zawierała najwyżej 100 mg azotu, i umieścić w kolbie aparatu destylacyjnego (5.1.). Dodać 10-15 g siarczanu potasu (4.1.), odpowiednią ilość katalizatora (4.27.) i kilka granulek pumeksu zapobiegających miejscowemu przegrzaniu cieczy (4.28.). Następnie dodać 50 ml rozcieńzonego roztworu kwasu siarkowego (4.7.) i dokładnie wymieszać. Najpierw ogrzewać łagodnie, mieszając od czasu do czasu, aż do zaniku piany. Następnie ogrzać ciecz do wrzenia i utrzymywać w tym stanie przez 1 godz. Przez odpowiednie mieszanie roztworu oczyścić ścianki kolby. Odstawić do schłodzenia. Dodać ostrożnie 350 ml wody, jednocześnie mieszając, do całkowitego rozpuszczenia osadu. Zostawić do schłodzenia i podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (5.1.).

7.1.1.2. Destylacja amoniaku

Za pomocą pipety przenieść do odbieralnika aparatu 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N) (4.8.). Dodać roztworu wskaźnika (4.29.1.) lub (4.29.2.) i upewnić się, że końcówka skraplacza znajduje się co najmniej 1 cm poniżej poziomu roztworu.

Zachowując konieczne środki ostrożności, w celu uniknięcia wszelkich strat amoniaku, dodać do kolby destylacyjnej tyle stężonego roztworu wodorotlenku sodu (4.9.), aby odczyn cieczy był silnie alkaliczny (na ogół wystarczy 120 ml); sprawdzić przez dodanie kilku kropli fenoloftaleiny. Pod koniec destylacji roztwór w kolbie powinien być nadal wyraźnie alkaliczny. Wyregulować ogrzewanie kolby tak, aby oddestylować 150 ml cieczy w ciągu 0,5 godz. Sprawdzić papierkiem wskaźnikowym (4.30.), czy destylacja została zakończona. Jeśli nie, oddestylować dalsze 50 ml i powtórnie sprawdzić, czy dodatkowy destylat jeszcze wykazuje odczyn alkaliczny, stosując papierek wskaźnikowy (4.30.). Następnie obniżyć odbieralnik, oddestylować jeszcze kilka mililitrów i przemyć końcówkę skraplacza. Odmiareczkować nadmiar kwasu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N) (4.10.) do zmiany barwy wskaźnika.

7.1.1.3. Próba ślepa

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

7.1.1.4. Wyrażanie wyników

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

gdzie:

a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N) zużyta do zmiareczkowania próby ślepej przeprowadzonej po odpipetowaniu do odbieralnika aparatu (5.1.) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N) (4.8.), ml

A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N) zużyta do oznaczania, ml

M - masa badanej próbki, g.

7.1.2. *W obecności azotanów*

7.1.2.1. Próbka do badań

Odwżyć z dokładnością do 0,001 g taką ilość badanej próbki, która zawiera nie więcej niż 40 mg azotu azotanowego.

7.1.2.2. Redukcja azotanów

W małym moździerzu utrzeć próbkę do badań z 50 ml wody. Przenieść z niewielką ilością wody destylowanej do kolby Kjeldahla o pojemności 500 ml. Dodać 5 g zredukowanego żelaza (4.2.) i 50 ml roztworu chlorku cynawego (4.11). Wstrząsnąć i odstawić na 0,5 godz, mieszając po 10 i 20 min.

7.1.2.3. Mineralizacja Kjeldahla.

Dodać 30 ml kwasu siarkowego (4.12.), 5 g siarczanu potasu (4.1.) oraz zalecaną ilość katalizatora (4.27.) i kilka granulek pumeksu (4.28.). Ogrzewać łagodnie lekko przechylną kolbę. Ogrzewanie zwiększać powoli i często wstrząsać zawartością kolby, aby utrzymać ją w stanie zawiesiny; ciecz ciemnieje, a następnie jaśnieje na skutek powstawania żółtozielonej zawiesiny bezwodnego siarczanu żelaza. Po uzyskaniu bezbarwnego roztworu kontynuować ogrzewanie jeszcze przez 1 godz, utrzymując roztwór w stanie wrzenia. Zostawić do ochłodzenia. Ostrożnie wlać do kolby niewielką ilość wody, a następnie małymi porcjami jeszcze 100 ml wody. Zawartość kolby wymieszać i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, dopełnić do kreski wodą i ponownie wymieszać. Przesączyć przez suchy sącdek do suchego naczynia.

7.1.2.4. Wykonanie oznaczania

Za pomocą pipety odmierzyć odpowiednią objętość badanego roztworu, zawierającą nie więcej niż 100 mg azotu i umieścić w kolbie aparatu destylacyjnego (5.1.). Rozcieńczyć wodą do około 350 ml, dodać kilka granulek pumeksu (4.28.), podłączyć kolbę do aparatu i dalej postępować, jak opisano w 7.1.1.2.

7.1.2.5. Próba ślepa

Patrz (7.1.1.3.).

7.1.2.6. Wyrażanie wyników

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

gdzie:

a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N), użyta do zmiareczkowania próby ślepej przeprowadzonej po odpipetowaniu

do odbieralnika aparatu (5.1.) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N) (4.8.), ml

A- objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N), użyta do oznaczania, ml

M- masa badanej próbki zawarta w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania wg (7.1.2.4.), g

7.2. Azot w postaciach rozpuszczalnych

7.2.1. Przygotowanie roztworu do badań

Odwagać 10 g próbki z dokładnością do 1 mg i umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml.

7.2.1.1. W przypadku nawozów nie zawierających azotu cyjanamidowego postępować następująco:

Do kolby dodać 50 ml wody, a następnie 20 ml rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego (4.13.). Wstrząsnąć i zostawić do ustania wydzielania się dwutlenku węgla. Następnie dodać 400 ml wody i wstrząsać przez 0,5 godz na wstrząsarce obrotowej (5.4.). Dopełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy sączonek do suchego naczynia.

7.2.1.2. W przypadku nawozów zawierających azot cyjanamidowy postępować następująco:

Do kolby dodać 400 ml wody, kilka kropli czerwieni metylowej (4.29.2.) i, jeśli to konieczne, zakwasić roztwór kwasem octowym (4.14.). Dodać 15 ml kwasu octowego (4.14.). Wstrząsać na wstrząsarce obrotowej przez 2 godz (5.4.). Podczas tej operacji, jeśli to konieczne, należy ponownie zakwasić roztwór, używając kwasu octowego (4.14.). Dopełnić do kreski wodą, wymieszać, od razu przesączyć przez suchy sączonek do suchego naczynia i niezwłocznie wykonać oznaczenie azotu cyjanamidowego.

W obu przypadkach różne rozpuszczalne postacie azotu należy oznaczać tego samego dnia kiedy sporządzono badany roztwór, rozpoczynając od azotu cyjanamidowego i azotu amidowego, jeśli są obecne.

7.2.2. Azot całkowity rozpuszczalny

7.2.2.1. W nieobecności azotanów.

Do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml pobrać pipetą odpowiednią objętość przesącza (7.2.1.1.) lub (7.2.1.2.) zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (4.12.), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (4.27.) i kilka granulek pumeksu (4.28.). Najpierw ogrzewać łagodnie, aby rozpocząć mineralizację, a następnie w wyższej temperaturze, do czasu, aż ciecz stanie się bezbarwna lub lekko zielonkawa i będzie wyraźnie widać białe opary. Po ochłodzeniu roztwór przenieść ilościowo do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć wodą do około 500 ml i dodać kilka granulek pumeksu (4.28.). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (5.1.) i dalej wykonywać oznaczenie, jak opisano w (7.1.1.2.).

7.2.2.2. W obecności azotanów.

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 500 ml przenieść pipetą odpowiednią objętość przesącza (7.2.1.1.) lub (7.2.1.2.) zawierającą nie więcej niż 40 mg azotu azotanowego. Na tym etapie analizy całkowita ilość azotu nie jest istotna. Dodać 10 ml roztworu kwasu siarko-

wego o stężeniu 30% (m/m) (4.15.), 5 g zredukowanego żelaza (4.2.) i kolbę natychmiast przykryć szkiełkiem zegarkowym. Ogrzewać łagodnie do czasu, aż reakcja przestanie być burzliwa. W tym momencie przerwać ogrzewanie i pozostawić kolbę w temperaturze otoczenia przez co najmniej 3 godz. Następnie przenieść ciecz ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, pozostawiając nie rozpuszczone żelazo, i dopełnić do kreski wodą. Dokładnie wymieszać i pobrać pipetą do kolby Kjeldahla odpowiednią objętość otrzymanego roztworu. Roztwór powinien zawierać najwyżej 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (4.12.), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (4.27.) i kilka granulek pumeksu (4.28.). Najpierw ogrzewać łagodnie do czasu rozpoczęcia mineralizacji, a następnie podwyższyć temperaturę tak, aż ciecz stanie się bezbarwna lub lekko zielonkawa i będzie wyraźnie widać białe opary. Po ochłodzeniu roztwór przenieść ilościowo do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć wodą do około 500 ml i dodać kilka granulek pumeksu (4.28.). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (5.1.) i wykonać oznaczenie, jak opisano w (7.1.1.2.).

7.2.2.3. Próba ślepa

Patrz (7.1.1.3.).

7.2.2.4. Wyrażanie wyników.

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

gdzie:

a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu, o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N), użyta do zmiareczkowania próby ślepej przeprowadzonej po umieszczeniu w odbieralniku aparatu (5.1.) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N) (4.8.), ml

A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu, o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N), użyta do oznaczania, ml

M - masa badanej próbki, zawarta w odpowiedniej objętości badanego roztworu pobranego w (7.2.2.1.) lub (7.2.2.2.), g

7.2.3. *Azot całkowity rozpuszczalny, z wyjątkiem azotu azotanowego*

Za pomocą pipety przenieść do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml odpowiednią porcję przesączu (7.2.1.1.) lub (7.2.1.2.) zawierającą nie więcej niż 50 mg azotu, który ma być oznaczany. Rozcieńczyć wodą do 100 ml, dodać 5 g siarczanu żelazawego (4.16.), 20 ml stężonego kwasu siarkowego (4.1.) i kilka granulek pumeksu (4.28.). Najpierw ogrzewać łagodnie, a następnie zwiększyć grzanie, aż pojawią się białe opary. Kontynuować mineralizację przez 15 min. Przerwać ogrzewanie, dodać tlenku miedzi (4.27.) jako katalizatora i utrzymywać roztwór w takiej temperaturze, aby białe opary wydzielają się jeszcze przez 10-15 min. Po ochłodzeniu zawartość kolby Kjeldahla przenieść ilościowo do kolby destylacyjnej aparatu (5.1.), rozcieńczyć wodą do około 500 ml i dodać kilka granulek pumeksu (4.28.). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego i dalej wykonać oznaczenie, jak opisano w (7.1.1.2.)

7.2.3.1. Próba ślepa

Patrz (7.1.1.3.).

7.2.3.2. Wyrażanie wyników.

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

gdzie:

- a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N) użyta do zmiareczkowania próby ślepej przeprowadzonej po umieszczeniu w odbieralniku aparatu (5.1.) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N) (4.8.), ml
- A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu, o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N), zużyta do oznaczania, ml
- M - masa próbki, zawarta w odpowiedniej objętości badanego roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.2.4. Azot azotanowy

7.2.4.1. W nieobecności cyjanamidu wapnia

Uzyskuje się z różnicy między wynikami otrzymanymi w (7.2.2.4.) i (7.2.3.2.) i/lub wynikiem otrzymanym w (7.2.2.4.) a sumą wyników otrzymanych w (7.2.5.2. lub 7.2.5.5.) i (7.2.6.3. lub 7.2.6.5. lub 7.2.6.6.).

7.2.4.2. W obecności cyjanamidu wapnia

Uzyskuje się z różnicy między wynikami otrzymanymi w 7.2.2.4. i 7.2.3.2. i między wynikiem otrzymanym w 7.2.2.4. a sumą wyników otrzymanych w (7.2.5.5.), (7.2.6.3. lub 7.2.6.5. lub 7.2.6.6.) i (7.2.7.).

7.2.5. Azot amonowy

7.2.5.1. W obecności azotu azotanowego

Za pomocą pipety przenieść do kolby aparatu destylacyjnego (5.1.) odpowiednią porcję przesączu (7.2.1.1.) zawierającą najwyżej 100 mg azotu amonowego. Dodać tyle wody, aby uzyskać ogólną objętość około 350 ml i kilka granulek pumeksu (4.28.), aby ułatwić gotowanie. Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego, dodać 20 ml roztworu wodorotlenku sodu (4.9.) i destylować, jak opisano w (7.1.1.2.).

7.2.5.2. Wyrażanie wyników

$$\% N \text{ (amonowego)} = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

gdzie:

- a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N), użyta do zmiareczkowania próby ślepej przeprowadzonej po umieszczeniu w odbieralniku aparatu (5.1.) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N) (4.8.), ml
- A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu, o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N) zużyta do oznaczania, ml
- M - masa próbki, zawarta w odpowiedniej objętości badanego roztworu pobranej do oznaczania, g

7.2.5.3. W obecności mocznika i/lub azotu cyjanamidowego

Za pomocą pipety przenieść do suchej kolby aparatu (5.2.) odpowiednią porcję przesączu (7.2.1.1. lub 7.2.1.2.) zawierającą najwyżej 20 mg azotu amonowego. Następnie zestawieć aparat. Do kolby Erlenmeyera o pojemności 300 ml pobrać pipetą 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N) (4.17.) i tyle wody destylowanej, aby poziom cieczy znajdował się około 5 cm nad otworem rurki doprowadzającej. Przez boczną szyjkę kolby reakcyjnej wprowadzić tyle wody, aby uzyskać objętość około 50 ml i wymieszać. Aby uniknąć pienienia podczas napowietrzania, dodać kilka kropli alkoholu oktylowego (4.18.). Następnie zalkalizować roztwór, dodając 50 ml nasyconego roztworu węglanu potasu (4.19.) i natychmiast rozpocząć destylację amoniaku uwolnionego z zimnej zawiesiny. Konieczny jest silny strumień powietrza (o szybkości przepływu około 3 l/min) uprzednio oczyszczonego przez przepuszczenie przez płuczki zawierające rozcieńczony kwas siarkowy i rozcieńczony wodorotlenek sodu. Zamiast stosować powietrze pod ciśnieniem, można też pracować pod próżnią (pompka wodna), pod warunkiem że rurka doprowadzająca jest połączona w dostatecznie szczelny sposób z naczyniem stosowanym do odzysku amoniaku. Na ogół usuwanie amoniaku jest zakończone po 3 godz. Gdy operacja jest zakończona, odłączyć kolbę od aparatu, przemyć końcówkę rurki oraz ścianki kolby niewielką ilością wody. Nadmiar kwasu odmiareczkować mianowanym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,05 mol/l (0,1N) (4.20.) do zmiany barwy wskaźnika na zieloną (4.29.1.).

7.2.5.4. Próba ślepa

Patrz (7.1.1.3.).

7.2.5.5. Wyrażanie wyników

$$\% \text{ N (amonowego)} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

gdzie:

a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N), użyta do zmiareczkowania ślepej próby przeprowadzonej po wprowadzeniu do odbieralnika aparatu (5.2.) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N) (4.17.), ml

A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu, o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) użyta do oznaczania, ml

M - masa próbki, zawarta w odpowiedniej objętości badanego roztworu, pobrana do oznaczania, g

7.2.6. Azot amidowy

7.2.6.1. Metoda z zastosowaniem ureazy.

Za pomocą pipety przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml odpowiednią porcję przesączu (7.2.1.1. lub 7.2.1.2.) zawierającą nie więcej niż 250 mg azotu amidowego. Aby wytrącić fosforany, dodać niewielką ilość nasyconego roztworu wodorotlenku baru (4.21.) do całkowitego wytrącenia osadu. Następnie usunąć nadmiar jonów baru (i jonów wapnia) za pomocą roztworu węglanu sodu o stężeniu 10% (m/m) (4.22.).

Odstawić roztwór i sprawdzić, czy wytrącenie było całkowite. Dopełnić do kreski, wymieszać i przesączyć przez karbowany sączek. Odpipetować 50 ml przesączu do kolby stożkowej aparatu o pojemności 300 ml (5.3.). Przesącz zakwasić kwasem chlorowodorowym o stężeniu 2 mol/l (2 N) (4.23.) do pH = 3 zmierzonego pehametrem (5.5.). Następnie pod-

wyższy pH roztworu do wartości 5,4 za pomocą roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.20.).

Aby uniknąć strat amoniaku podczas rozkładu za pomocą ureazy, należy zakryć kolbę korkiem zaopatrzonym we wkraplacz i mały łapacz bańkowy zawierający dokładnie 2 ml mianowanego roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.24.). Przez wkraplacz wprowadzić 20 ml roztworu ureazy (4.25.) i odstawić kolbę na 1 godz. w temperaturze 20-25°C. Następnie pobrać pipetą 25 ml mianowanego roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.24.) i poprzez wkraplacz dodać do roztworu. Wkraplacz przemyć niewielką ilością wody. W ten sam sposób przenieść ilościowo zawartość łapacza bańkowego do roztworu znajdującego się w kolbie. Nadmiar kwasu odmiareczkować za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.20.) do uzyskania pH = 5,4 mierzonego pehametrem.

7.2.6.2. Próba ślepa

Patrz (7.1.1.3.).

7.2.6.3. Wyrażanie wyników

$$\% \text{ N (amidowego)} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

gdzie:

a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu, o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) użyta do zmiareczkowania ślepej próby przeprowadzonej w takich samych warunkach jak oznaczanie, ml

A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu, o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) użyta do oznaczania, ml

M - masa próbki zawarta w odpowiedniej objętości badanego roztworu pobranej do oznaczania, g

U w a g a 1 :

Po wytrąceniu węglanem sodu nadmiaru wodorotlenku baru roztwór dopełnić do kreski, przesączyć i jak najszybciej zubożyć.

U w a g a 2 :

Miareczkowanie można również przeprowadzić stosując wskaźnik (4.29.2.), jednak w tym przypadku trudniej zaobserwować punkt końcowy.

7.2.6.4. Metoda grawimetryczna z użyciem ksanthidrolu.

Za pomocą pipety przenieść do zlewki o pojemności 250 ml odpowiednią porcję roztworu (7.2.1.1.) lub (7.2.1.2.) zawierającą nie więcej niż 20 mg mocznika. Dodać 40 ml kwasu octowego (4.14.). Mieszać szklaną bagietką przez 1 min. i zostawić na 5 min do skoagulowania osadu i przesączyć do zlewki o pojemności 100 ml. Osad przemyć kilkoma mililitrami kwasu octowego (4.14.), następnie do przesączu dodać kroplami 10 ml ksanthidrolu (4.26.), ciągle mieszając bagietką szklaną. Odstawić do czasu pojawienia się osadu i wówczas roztwór ponownie mieszać przez 1 lub 2 min. Odstawić na 1,5 godz. Przesączyć przez szklany tygiel filtracyjny, uprzednio wysuszony i zważony. Osad przemyć trzykrotnie porcjami etanolu po 5 ml (4.31.) bez próby usunięcia całego kwasu octowego. Tygiel z osadem umieścić w suszarce laboratoryjnej i suszyć przez 1godz w temperaturze 130°C (nie przekraczać temperatury 145°C). Ochłodzić w eksykatorze i zważyć.

7.2.6.5. Wyrażanie wyników

$$\% \text{ N (amidowy + biuret)} = \frac{6,67 \times m_1}{M_2}$$

gdzie:

m_1 - masa otrzymanego osadu, g

M_2 - masa próbki, zawarta w objętości badanego roztworu pobranej do oznaczania, g

Wynik skorygować uwzględniając próbę ślepą.

Azot amidowy można oznaczać wraz z biuretem bez większego błędu, ponieważ zawartość biuretu jest niska w stosunku do wartości bezwzględnej w nawozach wieloskładnikowych.

7.2.6.6. Metoda obliczania z różnicy.

Zawartość azotu amidowego można również obliczyć według następującej tabeli:

Przypadek	N azotanowy	N amonowy	N cyjanamidowy	N amidowy
1	nieobecny	obecny	obecny	(7.2.2.4.) – (7.2.5.5. + 7.2.7.)
2	obecny	obecny	obecny	(7.2.3.2.) – (7.2.5.5. + 7.2.7.)
3	nieobecny	obecny	nieobecny	(7.2.2.4.) – (7.2.5.5.)
4	obecny	obecny	nieobecny	(7.2.3.2.) – (7.2.5.5.)

7.2.7. Azot cyjanamidowy

Pobrać odpowiednią porcję przesączu (7.2.1.2.), zawierającą 10-30 mg azotu cyjanamidowego, i umieścić w zlewce o pojemności 250 ml. Dalej oznaczenie wykonać według rozdz. 2.4.

8. WERYFIKACJA WYNIKÓW

- 8.1.** W niektórych przypadkach może pojawić się różnica między zawartością azotu całkowitego otrzymaną bezpośrednio z odważonej próbki (7.1.) a całkowitym azotem rozpuszczalnym (7.2.2.). Jednak różnica ta nie powinna być większa niż 0,5%. Jeśli tak nie jest, to nawóz zawiera inne postacie nierozpuszczalnego azotu, nie zawarte w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.
- 8.2.** Przed każdą analizą należy sprawdzić czy, aparat działa prawidłowo i czy zastosowano właściwy zakres metody, stosując roztwór wzorcowy zawierający różne postacie azotu w proporcjach podobnych do tych jak w próbce do badań. Taki roztwór przygotowuje się z wzorcowych roztworów tiocyjanianu potasu (4.3.), azotanu potasu (4.4.), siarczanu amonu (4.5.) i mocznika (4.6.).

2.6.2. Oznaczanie różnych postaci azotu w nawozach zawierających azot wyłącznie w postaci amonowej, azotanowej, amidowej

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano uproszczoną metodę oznaczania różnych postaci azotu w nawozach zawierających wyłącznie azot amonowy, azotanowy, amidowy.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę można stosować do wszystkich nawozów wymienionych w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu, które zawierają wyłącznie azot azotanowy, amonowy lub amidowy.

3. ZASADA METODY

Poniższe oznaczania wykonuje się w różnych objętościach roztworu tej samej próbki.

3.1. Azot całkowity rozpuszczalny

3.1.1. *W nieobecności azotanów*

Oznacza się za pomocą bezpośredniej mineralizacji roztworu metodą Kjeldahla.

3.1.2. *W obecności azotanów*

Oznacza się za pomocą mineralizacji porcji roztworu metodą Kjeldahla po uprzedniej redukcji według Ulscha; w obu przypadkach amoniak oznacza się metodą wg rozdz. 2.1.

3.2. Całkowity azot rozpuszczalny, z wyjątkiem azotu azotanowego.

Oznacza się za pomocą mineralizacji metodą Kjeldahla po usunięciu azotu azotanowego za pomocą siarczanu żelazawego w środowisku kwaśnym; amoniak oznacza się metodą wg rozdz. 2.1.

3.3. Azot azotanowy

Azot azotanowy oblicza się z różnicy między (3.1.2.) a (3.2.) lub z różnicy między całkowitym azotem rozpuszczalnym (3.1.2.) a sumą azotu amonowego i amidowego (3.4. + 3.5.).

3.4. Azot amonowy

Azot amonowy oznacza się przez destylację na zimno roztworu po lekkiej alkalizacji; amoniak absorbuje się w roztworze kwasu siarkowego i oznacza metodą opisaną w rozdz. 2.1.

3.5. Azot amidowy

3.5.1. Oznacza się metodą polegającą na konwersji azotu amidowego do amoniaku za pomocą ureazy, który z kolei oznacza się przez miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu chlorowodorowego.

3.5.2. Oznacza się metodą grawimetryczną z użyciem ksanthidrolu: azot amidowy współstrąca się razem z biuretem i z niewielkim błędem można go oznaczać razem, ponieważ zawartość biuretu jest niska w stosunku do wartości bezwzględnej w nawozach wieloskładnikowych.

3.5.3. Oznacza się z różnicy wg poniższej tabeli:

Wariant	Azot azotanowy	Azot amonowy	Różnica
1	nieobecny	obecny	(3.1.1.) – (3.4.)
2	obecny	obecny	(3.2.) – (3.4.)

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

4.1. Siarczan potasu cz.d.a.

4.2. Żelazo cz.d.a., zredukowane wodorem (podana ilość żelaza powinna zredukować co najmniej 50 mg azotu azotanowego).

4.3. Azotan potasu cz.d.a.**4.4. Siarczan amonu cz.d.a.****4.5. Mocznik cz.d.a.**

4.6. Kwasy siarkowy, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N).

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

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

4.9. Kwasy siarkowy stężony ($d_{20} = 1,84$).

4.10. Kwasy chlorowodorowy, rozcieńczony w stosunku (1+1).

4.11. Kwasy octowy o stężeniu 96-100%.

4.12. Kwasy siarkowy o stężeniu około 30% (m/m), nie zawierający amoniaku.

4.13. Siarczan żelazawy, ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), krystaliczny.

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

4.15. Alkohol oktylowy

4.16. Węglan potasu, roztwór nasycony.

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

4.18. Wodorotlenek baru, roztwór nasycony.

4.19. Węglan sodu, roztwór o stężeniu 10% (m/m).

4.20. Kwasy chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 2 mol/l (2 N).

4.21. Kwasy chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N).

4.22. Ureaza, roztwór.

Przygotować zawiesinę zawierającą 0,5 g aktywnej ureazy w 100 ml wody i za pomocą roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.21.) doprowadzić pH do wartości 5,4 stosując pehametr.

4.23. Ksanthydroł, roztwór o stężeniu 5% w etanolu lub metanolu (4.28.) (nie używać odczynnika zawierającego dużą ilość substancji nierozpuszczalnych); roztwór ksanthydrołu można przechowywać przez 3 miesiące w ciemnym miejscu w starannie zakorkowanej butelce.

4.24. Katalizator

Tlenek miedzi (CuO) w ilości 0,3-0,4 g do jednego oznaczania lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi 0,95-1,25 g do jednego oznaczania.

4.25. Granulki pumeksu zapobiegające miejscowemu przegrzewaniu cieczy wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone.

4.26. Roztwory wskaźników

4.26.1. 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 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) tak przygotowanego wskaźnika.

4.26.2. Czerwień metylowa, roztwór

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

4.27. Papierki wskaźnikowe

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

4.28. Etanol lub metanol, roztwór 96% (v/v).

5. APARATURA

5.1. Aparat destylacyjny

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

5.2. Aparat do oznaczania azotu amonowego (7.5.1.)

Patrz rozdz. 2.6.1. i rys. 6.

5.3. Aparat do oznaczania azotu amidowego metodą ureazową (7.6.1.)

Patrz rozdz. 2.6.1. i rys. 7.

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

5.5. Pehametr**5.6. Szklany sprzęt laboratoryjny**

- **pipety** o pojemności: 2, 5, 10, 25, 50 i 100 ml,
- **kolby Kjeldahla** z długą szyjką, o pojemności 300 i 500 ml,
- **kolby pomiarowe** o pojemności: 100, 250, 500 i 1000 ml,
- **tygle ze spiekaniem szklanym**, o średnicy porów 5-15 μm ,
- **moździerz**.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz rozdz. 1.

7. OPIS METOD**7.1. Przygotowanie roztworu do oznaczania**

Odważyć 10 g badanej próbki z dokładnością do 1 mg i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml. Dodać 50 ml wody, a następnie 20 ml rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego (4.10.), wstrząsnąć i odstawić do czasu, aż skończy się wydzielanie CO_2 . Dodać 400 ml wody i wytrząsać przez 0,5 godz, dopełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy sącdek do suchego naczynia.

7.2. Azot całkowity**7.2.1. W nieobecności azotanów**

Do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml pobrać pipetą porcję przesącza (7.1.) zawierającą nie więcej niż 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (4.9.), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (4.24.) i kilka koralików szklanych, aby zapobiec przegrzewaniu cieczy. Ogrzewać najpierw łagodnie, tak aby zainicjować reakcję, a następnie zwiększyć grzanie i ogrzewać do czasu, aż ciecz stanie się bezbarwna lub lekko zielonkawa i pojawią się widoczne białe opary. Po ochłodzeniu roztwór przenieść do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć wodą do około 500 ml i dodać kilka granulek pumeksu (4.25.). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (5.1.) i przeprowadzić oznaczenie, w sposób opisany w rozdz. 2.6.1. (7.1.1.2.).

7.2.2. W obecności azotanów

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 500 ml pobrać pipetą porcję przesącza (7.1.) zawierającą nie więcej niż 40 mg azotu azotanowego. Dodać 10 ml roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 30% (4.12.), 5 g zredukowanego żelaza (4.2.) i kolbę natychmiast przykryć szkiełkiem zegarkowym. Ogrzewać łagodnie, aby reakcja była wyraźna, ale nie burzliwa. Przerywać ogrzewanie i kolbę pozostawić na przynajmniej 3 godz w temperaturze otoczenia. Zawartość kolby przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, nie zwracając uwagi na nie rozpuszczone żelazo. Dopełnić wodą do kreski i ostrożnie wymieszać. Pobrać pipetą porcję roztworu zawierającą nie więcej niż 100 mg azotu i przenieść do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (4.9.), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (4.24.) i kilka koralików szklanych, aby zapobiec przegrzewaniu cieczy. Ogrzewać najpierw łagodnie, tak aby zainicjować reakcję, a na-

stępnie zwiększyć grzanie i ogrzewać do czasu, aż ciecz stanie się bezbarwna lub lekko zielonkawa i pojawią się widoczne białe opary. Po ochłodzeniu przenieść roztwór ilościowo do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć wodą do około 500 ml i dodać kilka granulek pumeksu (4.25.). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (5.1.) i dalej wykonać oznaczanie metodą opisaną w rozdz. 2.6.1.(7.1.1.2.)

7.2.3. *Próba ślepa*

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

7.2.4. *Wyrażanie wyników*

$$\% N (\text{całkowitego}) = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

gdzie:

a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N) (4.8.) użyta do zmiareczkowania próby ślepej przeprowadzonej po umieszczeniu 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N) (4.6.) w odbieralniku aparatu, ml

A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N) (4.8.) użyta do oznaczania, ml

M - masa próbki badanej, zawarta w odpowiedniej objętości badanego roztworu pobranej do oznaczania (7.2.1.) lub (7.2.2.), g

7.3. *Azot całkowity, z wyłączeniem azotu azotanowego*

7.3.1. *Wykonanie oznaczania*

Do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml pobrać pipetą odpowiednią porcję badanego przesącza (7.1.), zawierającą nie więcej niż 50 mg azotu. Rozcieńczyć wodą do 100 ml, dodać 5 g siarczanu żelazawego (4.13.), 20 ml stężonego kwasu siarkowego (4.7.) i kilka szklanych koralików, aby zapobiec przegrzewaniu cieczy. Ogrzewać najpierw łagodnie, a następnie mocniej do pojawienia się białych oparów. Kontynuować reakcję przez 15 min. Następnie przerwać ogrzewanie, wprowadzić 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi jako katalizatora (4.24.) i ponownie wznowić ogrzewanie, tak aby utrzymywać wytwarzanie białych oparów przez 10-15 min. Po ochłodzeniu zawartość kolby Kjeldahla przenieść ilościowo do kolby destylacyjnej (5.1.). Rozcieńczyć wodą do około 500 ml i dodać kilka granulek pumeksu (4.25.). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego i dalej kontynuować oznaczanie jak w rozdz. 2.6.1. (7.1.1.2.).

7.3.2. *Próba ślepa*

Patrz (7.2.3.).

7.3.3. *Wyrażanie wyników*

$$\% N (\text{całkowitego}) = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

gdzie:

a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N) (4.8.) użyta do zmiareczkowania próby ślepej przeprowadzonej po umieszczeniu 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,2 N) (4.6.) w odbieralniku aparatu, ml

A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,2 mol/l (0,2 N) (4.8.) użyta do oznaczania, ml

M - masa badanej próbki, zawarta w odpowiedniej porcji badanego roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.4. **Azot azotanowy**

Azot azotanowy oblicza się z różnicy między wynikami:

$$(7.2.4.) - (7.5.3. + 7.6.3.)$$

lub

$$(7.2.4.) - (7.5.3. + 7.6.5.)$$

lub

$$(7.2.4.) - (7.5.3. + 7.6.6.)$$

7.5. **Azot amonowy**

7.5.1. **Wykonanie oznaczania**

Do suchej kolby aparatu (5.2.) pobrać pipetą porcję przesącza (7.1.) zawierającą nie więcej niż 20 mg azotu amonowego i kolbę podłączyć do aparatu. Do kolby Erlenmeyera o pojemności 300 ml pobrać pipetą dokładnie 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N) (4.14.) i tyle wody, aby poziom cieczy znajdował się około 5 cm nad otworem rurki wlotowej. Przez boczną szyjkę kolby reakcyjnej wlać tyle wody, aby objętość wyniosła około 50 ml, i wymieszać. W celu uniknięcia powstawania piany przy wprowadzaniu powietrza dodać kilka kropli alkoholu oktylowego (4.15.). Dodać 50 ml nasyconego roztworu węgla potasu (4.16.) i natychmiast rozpocząć destylację amoniaku uwolnionego z zimnej zawiesiny. Uprzednio oczyszczone powietrze, przepuszczone przez płuczki zawierające rozcieńczony kwas siarkowy i rozcieńczony wodorotlenek sodu, kierowane jest intensywnym strumieniem do aparatu (prędkość przepływu ok. 3 l/min). Zamiast powietrza pod ciśnieniem można zastosować wodną pompkę ssącą, pod warunkiem że połączenia z aparatem są szczelne. Oddestylowanie amoniaku jest na ogół zakończone po 3 godz.

Należy upewnić się, czy cały amoniak został oddestylowany. Gdy proces jest zakończony, kolbę Erlenmeyera odłączyć od aparatu, przemyć końcówkę rurki wylotowej i ścianki kolby niewielką ilością wody i odmiareczkować nadmiar kwasu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.17.).

7.5.2. **Próba ślepa**

Patrz (7.2.3.).

7.5.3. **Wyrażanie wyników**

$$\% \text{ N (amonowego)} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

gdzie:

- a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.17.) użyta do zmiareczkowania próby ślepej przeprowadzonej po umieszczeniu 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,05 mol/l (0,1 N) (4.14.) w 300-mililitrowej kolbie Erlenmeyera aparatu (5.2.) ml
- A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.17.) użyta do oznaczania, ml
- M - masa badanej próbki, zawarta w odpowiedniej porcji badanego roztworu pobranego do oznaczania, g.

7.6. Azot amidowy

7.6.1. Metoda z zastosowaniem ureazy

Do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml pobrać pipetą porcję przesączu (7.1.) zawierającą nie więcej niż 250 mg azotu amidowego. Aby wytrącić fosforany, dodać odpowiednią ilość nasyconego roztworu wodorotlenku baru (4.18.) do całkowitego wytrącenia osadu. Usunąć nadmiar jonów baru (i wszelkich rozpuszczalnych jonów wapnia) za pomocą roztworu węglanu sodu o stężeniu 10% (m/v) (4.19.). Odstawić do opadnięcia osadu i sprawdzić czy wytrącanie było całkowite. Dopełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć przez karbowany sączek. Do kolby aparatu (5.3.) (rys. 7) o pojemności 300 ml pobrać pipetą 50 ml przesączu. Zakwasić roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/l (2 N) (4.20.) do pH=3, mierząc pehametrem. Podwyższyć pH do wartości 5,4 przy pomocy roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.17.). W celu uniknięcia strat amoniaku w czasie hydrolizy za pomocą ureazy kolbę należy zamknąć korkiem zaopatrzoną we wkraplacz i mały ochronny pojemniczek zawierający dokładnie 2 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.21.). Za pomocą wkraplacza wprowadzić 20 ml roztworu ureazy (4.22.). Zostawić na 1 godz w temperaturze 20-25°C. Następnie do wkraplacza przenieść pipetą 25 ml mianowanego roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.2.) i wprowadzić go do roztworu; wkraplacz przemyć niewielką ilością wody. Do roztworu znajdującego się w kolbie przenieść ilościowo zawartość pojemniczka ochronnego. Nadmiar kwasu odmiareczkować mianowanym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.17.) do uzyskania pH = 5,4 mierzonego pehametrem.

U w a g a 1

Po wytrąceniu z roztworu nadmiaru wodorotlenku baru za pomocą węglanu sodu roztwór dopełnić do kreski, przesączyć i jak najszybciej zubożyć.

U w a g a 2

Miareczkowanie można również przeprowadzić wobec wskaźnika (4.26.), jednak wówczas trudniej zaobserwować zmianę barwy.

7.6.2. Próba ślepa

Patrz (7.2.3.).

7.6.3. Wyrażanie wyników

$$\% \text{ N (amidowego)} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

gdzie:

a - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.17.), użyta do zmiareczkowania próby ślepej przeprowadzonej dokładnie w tych samych warunkach jak oznaczanie, ml

A - objętość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N) (4.17.), użyta do oznaczania, ml

M - masa badanej próbki, zawarta w odpowiedniej porcji badanego roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.6.4. Metoda grawimetryczna z użyciem ksanthydrołu

Do zlewki o pojemności 100 ml pobrać pipetą porcję przesącza (7.1.) zawierającą nie więcej niż 20 mg mocznika. Dodać 40 ml kwasu octowego (4.11.). Mieszać przez 1 min szklaną bagietką i pozostawić na 5 min, aby opadł osad. Przesączyć, przemyć kilkoma mililitrami kwasu octowego (4.11.). Do przesącza dodać kroplami 10 ml ksanthydrołu (4.23.), ciągle mieszając bagietką szklaną. Odstawić do czasu, aż pojawi się osad, ponownie mieszać przez 1-2 min i zostawić na 1,5 godz. Stosując niewielkie podciśnienie, przesączyć roztwór z osadem przez szklany tygiel filtracyjny uprzednio wysuszony i zważony. Osad w tyglu przemyć trzema porcjami etanolu po 5 ml każda (4.28.), nie starając się usunąć całego kwasu octowego. Tygiel przenieść do suszarki laboratoryjnej i suszyć w temperaturze 130°C przez 1 godz (nie przekraczać 145°C). Pozostawić do ochłodzenia w ekzykatorze i zważyć.

7.6.5. Wyrażanie wyników

$$\% \text{ N (amidowego)} = \frac{6,67 \times m}{M}$$

gdzie:

m - masa otrzymanego osadu, g

M - masa próbki, zawarta w odpowiedniej porcji roztworu pobranej do oznaczania, g.

Wynik oznaczania skorygować, uwzględniając próbę ślepą.

Na ogół azot amidowy można oznaczać bez większego błędu, łącznie z biuretem, którego zawartość jest niska w nawozach wieloskładnikowych.

7.6.6. Oznaczanie azotu amidowego z różnicy

Azot (N) amidowy można również obliczyć wg poniższej tabeli:

Wariant	N azotanowy	N amonowy	N amidowy
1	nieobecny	obecny	(7.2.4.) – (7.5.3.)
2	obecny	obecny	(7.3.3.) – (7.5.3.)

8. WERYFIKACJA WYNIKÓW

Przed każdą analizą sprawdzić stosowane aparaty i metody za pomocą roztworu wzorcowego zawierającego różne postacie azotu w proporcjach podobnych do tych jak w próbce badanej. Taki roztwór wzorcowy otrzymuje się ze wzorcowych roztworów azotanu potasu (4.3.), siarczanu amonu (4.4.) i mocznika (4.5.).

Rozdział 3

FOSFOR

3.1. METODY EKSTRAKCJI

3.1.1. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w kwasach mineralnych

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w kwasach mineralnych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Stosuje się wyłącznie do nawozów fosforowych wymienionych w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na ekstrakcji fosforu zawartego w nawozie za pomocą mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosuje się wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

4.1. Kwas siarkowy ($d_{20} = 1,84$).

4.2. Kwas azotowy ($d_{20} = 1,40$).

5. APARATURA

Powszechnie stosowany sprzęt laboratoryjny oraz:

5.1. Kolba Kjeldahla o pojemności co najmniej 500 ml lub kolba okrągłodenna o pojemności 250 ml z rurką szklaną tworzącą chłodnicę zwrotną.

5.2. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbkka

Odważyć 2,5 g próbki z dokładnością do 0,001 g i umieścić w suchej kolbie Kjeldahla.

7.2. Ekstrakcja

Dodać 15 ml wody i mieszać do uzyskania zawiesiny. Dodać 20 ml kwasu azotowego (4.2.) i ostrożnie 30 ml kwasu siarkowego (4.1.).

Gdy gwałtowna reakcja ustanie, powoli doprowadzić zawartość kolby do wrzenia i gotować przez 30 min. Pozostawić do ochłodzenia, a następnie ostrożnie dodać, przy jednoczesnym mieszaniu, około 150 ml wody. Kontynuować gotowanie przez 15 min.

Ochłodzić i przenieść ciecz ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, dopełnić do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy sącdek karbowany nie zawierający fosforanów, odrzucając pierwszą porcję przesącza.

7.3. Wykonanie oznaczania

Oznaczanie fosforu przeprowadza się metodą wg rozdz. 3.2. w odpowiedniej porcji otrzymanego ekstraktu.

3.1.2. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w roztworze kwasu mrówkowego o stężeniu 2% (20 g/l)

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w roztworze kwasu mrówkowego o stężeniu 2% (20 g/l).

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się wyłącznie do fosforytów miękkich.

3. ZASADA METODY

W celu rozróżnienia fosforytów twardych od miękkich fosfor rozpuszczalny w kwasie mrówkowym ekstrahuje się w określonych warunkach.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas mrówkowy, roztwór o stężeniu 2% (20 g/l).

Do szklanej butli wlać 82 ml kwasu mrówkowego (stężenie 98-100%; $d_{20} = 1,22$) i dopełnić wodą do 5 l.

5. APARATURA

Powszechnie stosowany sprzęt laboratoryjny oraz :

5.1. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml (np. Stohmanna).

5.2. Wstrząsarka obrotowa (35-40 obrotów/min). Dopuszcza się stosowanie mieszadła magnetycznego.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka

Odważyć 5 g przygotowanej próbki z dokładnością do 0,001 g i umieścić w suchej kolbie pomiarowej Stohmanna z szeroką szyjką o pojemności 500 ml (5.1.).

7.2. Ekstrakcja

Przy jednoczesnym ciągłym obracaniu kolby ręką dodać roztworu kwasu mrówkowego o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ (4.1.), najpierw do około 1 cm poniżej kreski, a następnie do kreski. Zamknąć kolbę korkiem gumowym i wstrząsać przez 30 min w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ na wstrząsarce obrotowej (5.2.).

Przesączyć roztwór do suchego naczynia przez suchy karbowany sączonek nie zawierający fosforanów. Odrzucić pierwszą porcję przesączonek.

7.3. Oznaczanie

Oznaczyć fosfor metodą wg rozdz. 3.2. w odpowiedniej porcji całkowicie klarownego przesączonek.

3.1.3. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w roztworze kwasu cytrynowego o stężeniu 2% (20 g/l)

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w roztworze kwasu cytrynowego o stężeniu 2% (20 g/l).

2. ZAKRES STOSOWANIA

Stosuje się tylko do żużli Thomasa.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na ekstrakcji fosforu zawartego w nawozie roztworem kwasu cytrynowego o stężeniu 2% w określonych warunkach.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

4.1. Kwas cytrynowy, roztwór o stężeniu 2% (20 g/l), przygotowany z krystalicznego kwasu cytrynowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$).

U w a g a :

Sprawdzić stężenie roztworu kwasu cytrynowego przez miareczkowanie 10 ml tego roztworu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l (0,1 N), używając

jako wskaźnika fenoloftaleiny. Jeśli roztwór jest prawidłowo przygotowany, do miareczkowania należy zużyć $28,5 \pm 0,1$ ml roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu ściśle $0,1$ mol/l ($0,1$ N).

5. APARATURA

- 5.1. **Wstrząsarka obrotowa** (35-40 obrotów/min.). Dopuszcza się stosowanie mieszadła magnetycznego.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Oznaczanie w produkcie przeprowadza się po starannym wymieszaniu próbki pierwotnej tak aby zapewnić jej jednorodność.

Patrz rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka

Odważyć 5 g przygotowanej próbki z dokładnością do 0,001 g i umieścić w suchej kolbie o pojemności 600 ml z wystarczająco szeroką szyjką, wstrząsając dokładnie zawartość kolby.

7.2. Ekstrakcja

Dodać 500 ± 1 ml roztworu kwasu cytrynowego o temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Przy dodawaniu pierwszych mililitrów odczynnika wstrząsać mocno ręcznie, aby zapobiec tworzeniu się grudek i przywieraniu substancji do ścianek. Zamknąć kolbę gumowym korkiem i wstrząsać na wstrząsarce obrotowej (5.1.) przez 30 min w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Zawartość kolby natychmiast przesączyć do suchego naczynia, przez suchy karbowany sączek nie zawierający fosforanów. Odrzucić pierwsze 20 ml przesącza. Kontynuować sączenie do uzyskania ilości przesącza wystarczającej do przeprowadzenia oznaczania fosforu.

7.3. Oznaczanie fosforu w ekstrakcie

Oznaczanie przeprowadza się metodą wg rozdz. 3.2. w odpowiedniej porcji otrzymanego w ten sposób roztworu.

3.1.4. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w obojętnym roztworze cytrynianu amonu

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w obojętnym roztworze cytrynianu amonu.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów, w odniesieniu do których została ustalona rozpuszczalność w obojętnym roztworze cytrynianu amonu.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na ekstrakcji fosforu w określonych warunkach w temperaturze 65°C z użyciem obojętnego roztworu cytrynianu amonu (pH = 7).

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

4.1. Obojętny roztwór cytrynianu amonu (pH = 7)

Roztwór powinien zawierać 185 g krystalicznego kwasu cytrynowego w 1 l i posiadać gęstość $d=1,09 \text{ g/cm}^3$ w temp. 20°C oraz pH = 7. Roztwór przygotować następująco:

Rozpuścić 370 g krystalicznego kwasu cytrynowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) w około 1,5 l wody i wstępnie zobojętnić roztwór, dodając 345 ml roztworu amoniaku o stężeniu 28-29%. Jeśli stężenie roztworu amoniaku jest niższe niż 28%, dodać odpowiednio większą jego ilość, a kwas cytrynowy rozcieńczyć w odpowiednio mniejszej ilości wody.

Otrzymany roztwór ochłodzić i zobojętnić, dodając kroplami roztwór amoniaku o stężeniu 28-29% do uzyskania pH =7 w temperaturze 20°C, mierząc pehametrem i cały czas mieszając mieszadłem mechanicznym. Następnie uzupełnić objętość do 2 l i ponownie sprawdzić pH. Roztwór przechowywać w zamkniętej butelce i sprawdzać jego pH w regularnych odstępach czasu.

5. APARATURA

5.1. Zlewka o pojemności 2 l.

5.2. Pehametr

5.3. Kolba Erlenmeyera o pojemności: 200 lub 250 ml.

5.4. Kolby pomiarowe o pojemności: 500 ml i 2 l.

5.5. Łaźnia wodna, z termostatem umożliwiającym utrzymanie temperatury 65°C, wyposażona w odpowiednie mieszadło (patrz rys. 8).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbkka

Przenieść 1 g lub 3 g badanego nawozu^{*)} do kolby Erlenmeyera o pojemności 200 ml lub 250 ml, zawierającej 100 ml obojętnego roztworu cytrynianu amonu uprzednio podgrzanego do temperatury 65°C.

7.2. Ekstrakcja

Kolbę Erlenmeyera zamknąć korkiem i wstrząsnąć, aby uzyskać zawiesinę nawozu nie zawierającą grudek. Na chwilę wyjąć korek, w celu wyrównania ciśnienia, i ponownie za-

^{*)} Dla superfosfatu potrójnego oraz stałych nawozów NPK, NP, PK zawierających fosforyt miękkii oraz częściowo rozłożony odważka do ekstrakcji wynosi 3 g.

mknąć. Kolbę umieścić w łaźni wodnej, nastawionej dokładnie na temperaturę 65°C z zainstalowanym mieszadłem (patrz rys. 8). Podczas mieszania poziom zawiesiny w kolbie powinien utrzymywać się stale poniżej poziomu wody w łaźni wodnej.

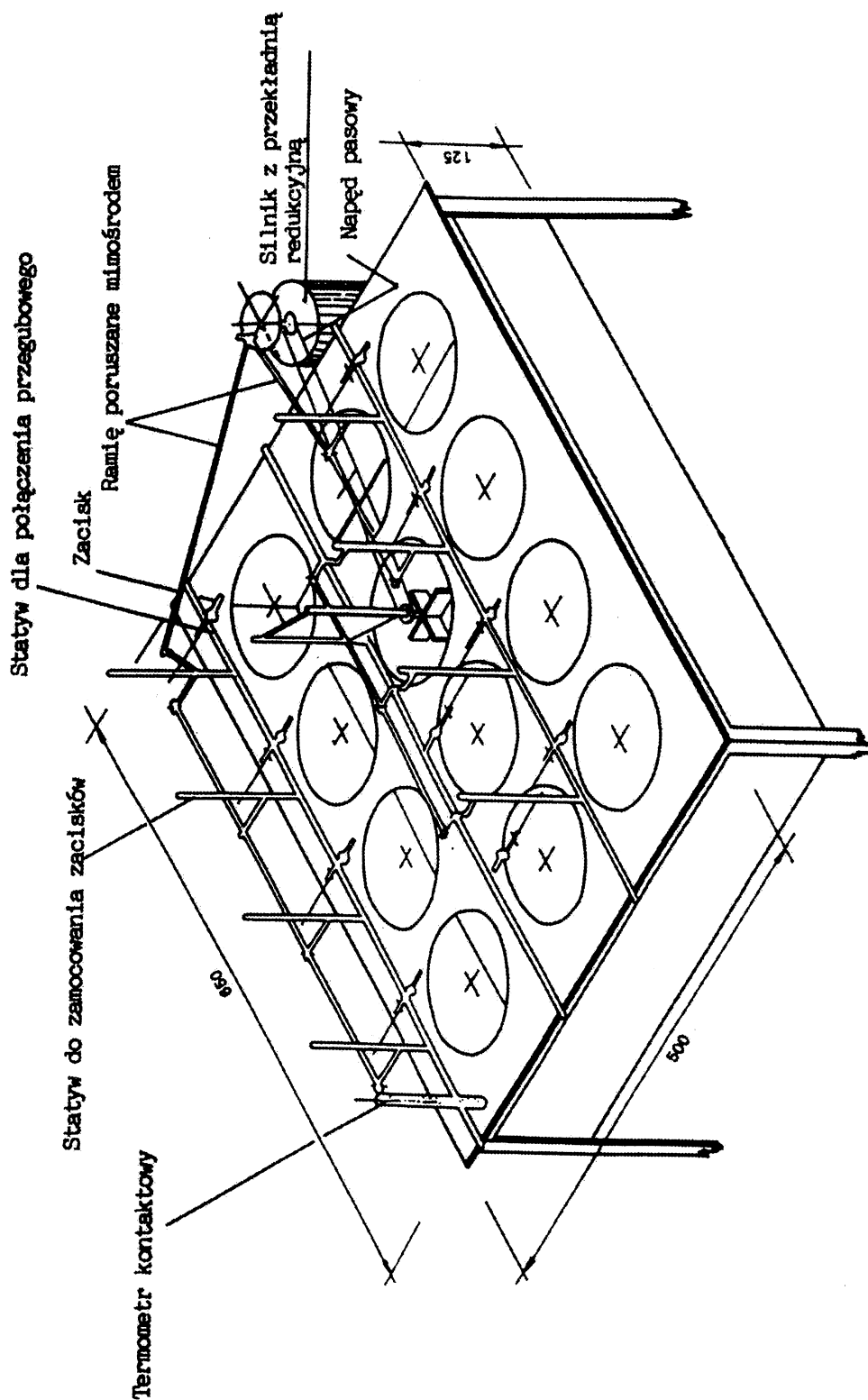
U w a g a:

Jeśli niedostępne jest mieszadło mechaniczne, kolbę można wstrząsać ręcznie w odstępach co 5 min. Mieszanie mechaniczne powinno być tak wyregulowane, aby uzyskiwać zawiesinę nawozu.

Zawartość kolby mieszać przez 1 godz, a następnie wyjąć kolbę z łaźni wodnej, szybko ochłodzić pod bieżącą wodą do temperatury otoczenia. Zawartość przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, używając do tego celu tryskawki. Uzupełnić wodą do kreski, dokładnie wymieszać i przesączyć z umiarkowaną prędkością przez suchy karbowany sącdek (nie zawierający fosforanów) do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesączu (ok. 50 ml). Zebrać około 100 ml klarownego przesączu.

7.3. Oznaczanie fosforu w ekstrakcie

W tak uzyskanym ekstrakcie oznaczyć fosfor metodą wg rozdz. 3.2.



Rysunek 8

Łaźnia wodna

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

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się wyłącznie do dwuwodnego fosforanu dwuwapniowego ($\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) (precypitat).

3. ZASADA METODY

Metoda polega na ekstrakcji fosforu w określonych warunkach alkalicznym roztworem cytrynianu amonu według Petermanna o temperaturze 65°C.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosuje się wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

4.1. Roztwór według Petermanna

4.2. Charakterystyka odczynników

kwasy cytrynowy ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$), roztwór o stężeniu 173 g/l.

amoniak, roztwór zawierający 42 g azotu amonowego w 1 l, przy pH od 9,4 do 9,7.

Przygotowanie roztworu według Petermanna z cytrynianu dwuamonowego

W kolbie pomiarowej o pojemności 5 l rozpuścić 931 g cytrynianu dwuamonowego (ciężar cząsteczkowy 226,19) w około 3,5 l wody. Wstawić do łaźni z bieżącą wodą, wymieszać, ochłodzić i dodać niewielkimi porcjami roztworu amoniaku, np. w przypadku roztworu amoniaku o $d_{4}^{20} = 0,906$, co odpowiada 20,81% (m/m) azotu amonowego, trzeba dodać 502 ml roztworu amoniaku. Otrzymany roztwór cytrynianu ochłodzić do temperatury 20°C, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać.

Przygotowanie roztworu według Petermanna z kwasu cytrynowego i amoniaku

W butli o pojemności około 5 l rozpuścić 865 g jednowodnego kwasu cytrynowego w około 2,5 l wody. Butlę umieścić w łaźni lodowej i dodawać niewielkimi porcjami roztwór amoniaku cały czas mieszając, używając lejka, którego nóżka jest zanurzona w roztworze kwasu cytrynowego, np. w przypadku roztworu amoniaku o $d_{4}^{20} = 0,906$ co odpowiada 20,81% (m/m) azotu amonowego, trzeba dodać 1114 ml roztworu amoniaku. Otrzymany roztwór cytrynianu ochłodzić do temperatury 20°C, przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 5 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Zawartość azotu amonowego sprawdzić w następujący sposób:

Przenieść 25 ml powyższego roztworu do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zawartość azotu amonowego oznaczyć metodą wg rozdz. 2.1. w 25 ml roztworu. Jeśli roztwór jest poprawnie sporządzony, to zużywa się 15 ml (n) roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,25 mol/l (0,5 N). Jeśli zawartość azotu amonowego jest wyższa niż 42 g/l, to amoniak można usunąć strumieniem gazu obojętnego lub przez umiarkowane ogrzewanie, doprowadzając z powrotem pH do wartości 9,7. Równoległe wykonać drugie oznaczenie.

Jeśli zawartość azotu amonowego jest niższa niż 42 g/l, konieczne jest dodanie roztworu amoniaku. W tym przypadku masę dodawanego amoniaku oblicza się ze wzoru:

$$P = (42 - n \times 2,8) \times \frac{500}{20,81} \text{ g}$$

natomiast objętość:

$$V = \frac{P}{0,906} \text{ w temperaturze } 20^{\circ}\text{C}.$$

Jeśli objętość V jest mniejsza niż 25 ml, wówczas dodać ją bezpośrednio do kolby zawierającej nie rozpuszczony kwas cytrynowy o masie $V \times 0,17$ g. Jeśli objętość V jest większa niż 25 ml, wówczas należy przygotować 1 l nowego roztworu w następujący sposób:

Odważyć 173 g kwasu cytrynowego i rozpuścić w 500 ml wody. Następnie, stosując wskazane środki ostrożności, dodać nie więcej niż $225 + V \times 1206$ ml roztworu amoniaku, takiego jaki był użyty do przygotowania 5 litrów odczynnika. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Otrzymany roztwór zmieszać z 4975 ml roztworu przygotowanego uprzednio.

5. APARATURA

5.1. Łaźnia wodna, umożliwiająca utrzymywanie temperatury $65 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

5.2. Kolba pomiarowa (np. Stohmanna) o pojemności 500 ml.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA**7.1. Próbkka**

Odważyć 1 g przygotowanej próbki z dokładnością do 0,001 g i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml (5.2.).

7.2. Ekstrakcja

Dodać 200 ml alkalicznego roztworu cytrynianu amonu (4.1.). Zamknąć kolbę i energicznie wstrząsnąć ręcznie, aby uniknąć tworzenia się grudek i aby zapobiec przyleganiu nawozu do ścianek.

Kolbę umieścić w łaźni wodnej nastawionej na temperaturę 65°C i w ciągu pierwszych 30 min wstrząsać co 5 min. Po każdorazowym wstrząsaniu wyjąć korek, w celu wyrównania ciśnienia. Poziom wody w łaźni wodnej powinien znajdować się powyżej poziomu roztworu w kolbie. Pozostawić kolbę w łaźni wodnej przez następną godzinę w temperaturze

65°C wstrząsając co 10 min. Wyjąć kolbę z łaźni, ochłodzić do temperatury około 20°C, dopełnić wodą do objętości 500 ml, wymieszać i przesączyć przez suchy karbowany sącdek nie zawierający fosforanów. Odrzucić pierwszą porcję przesączu.

7.3. Oznaczanie

Oznaczanie wyekstrahowanego fosforu przeprowadzić metodą wg rozdz. 3.2. w odpowiedniej porcji otrzymanego w ten sposób roztworu.

3.1.5.2. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Petermanna, w temperaturze otoczenia

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Petermanna o temperaturze otoczenia.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się wyłącznie do fosforytów rozdrobnionych.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na ekstrakcji fosforu w określonych warunkach alkalicznym roztworem cytrynianu amonu według Petermanna o temperaturze około 20°C.

4. ODCZYNNIKI

Patrz metoda wg rozdz. 3.1.5.1.

5. APARATURA

5.1. Sprzęt laboratoryjny powszechnie stosowany oraz

kolba pomiarowa (np. Stohmanna) o pojemności 250 ml.

5.2. Wstrząsarka obrotowa (35-40 obrotów/min). Dopuszcza się stosowanie mieszadła magnetycznego.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbkka

Odważyć 2,5 g przygotowanej próbki z dokładnością do 0,001 g i umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml (5.1.).

7.2. Ekstrakcja

Dodać niewielką ilość roztworu Petermanna o temperaturze 20°C i energicznie wstrząsać, aby uniknąć tworzenia się grudek i aby zapobiec przyleganiu nawozu do ścianek kolby. Objętość uzupełnić do kreski roztworem Petermanna i zamknąć kolbę korkiem gumowym.

Wstrząsać przez 2 godz na wstrząsarce obrotowej (5.2.). Natychmiast przesączyć przez suchy karbowany sączek, nie zawierający fosforanów, do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesączu.

7.3. Oznaczanie

Oznaczanie wyekstrahowanego fosforu przeprowadzić metodą wg rozdz. 3.2. w odpowiedniej porcji tak otrzymanego roztworu.

3.1.5.3. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Joulie**1. DZIEDZINA**

W rozdziale opisano metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Joulie.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów fosforowych prostych i wieloskładnikowych, w których fosfor występuje w postaci fosforanu glinowo-wapniowego.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na intensywnym wstrząsaniu próbki nawozu z alkalicznym roztworem cytrynianu amonu o określonych właściwościach (niekiedy w obecności 8-hydroksychinoliny) w temperaturze około 20°C.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

4.1. Alkaliczny roztwór cytrynianu amonu według Joulie.

Roztwór zawiera 400 g kwasu cytrynowego i 153 g amoniaku w 1 l, przy czym zawartość wolnego amoniaku wynosi około 55 g/l. Roztwór można otrzymać jedną z opisanych niżej metod.

4.1.1. W kolbie pomiarowej o pojemności 1 l rozpuścić 400 g kwasu cytrynowego ($C_6H_8O_7 \times H_2O$) w około 600 ml roztworu amoniaku ($d_{20} = 0,925$, tj. 200 g NH_3/l). Kwas cytrynowy dodawać stopniowo po 50-80 g, utrzymując temperaturę poniżej 50°C. Uzupełnić objętość do 1 l roztworem amoniaku.

- 4.1.2.** W kolbie pomiarowej o pojemności 1 l rozpuścić 432 g dwuzasadowego cytrynianu amonu ($C_6H_{14}N_2O_7$) w 300 ml wody. Dodać 440 ml roztworu amoniaku ($d_{20} = 0,925$). Uzupełnić objętość wodą do 1 l.

U w a g a:

Sprawdzanie całkowitej zawartości amoniaku.

Pobrać 10 ml roztworu cytrynianu i umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml. Uzupełnić wodą do kreski. Oznaczyć zawartość azotu amonowego metodą według rozdz. 2.1. w 25 ml tak przygotowanego roztworu.

1 ml roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,25 mol/l (0,5 N) odpowiada 0,008516 g NH_3 . Odczynnik jest dobrze przygotowany, gdy ilość mililitrów zużyta w miareczkowaniu wynosi od 17,7 do 18. Jeśli tak nie jest, dodać 4,25 ml roztworu amoniaku ($d_{20} = 0,925$) na każde 0,1 ml poniżej 18 ml.

- 4.2.** **8-hydroksychinolina (oksyna)**, sproszkowana.

5. APARATURA

- 5.1.** Standardowy sprzęt laboratoryjny oraz mały moździerz szklany lub porcelanowy z tłuczkiem.
- 5.2.** Kolby pomiarowe o pojemności 500 ml.
- 5.3.** Kolba pomiarowa o pojemności 1000 ml.
- 5.4.** Wstrząsarka obrotowa (35-40 obrotów/min). Dopuszcza się stosowanie mieszadła magnetycznego.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka

Odważyć 1 g przygotowanej próbki z dokładnością do 0,0005 g i umieścić w małym moździerzu. Dodać około 10 kropeł alkalicznego roztworu cytrynianu amonu (4.1.), aby zwilżyć próbkę, i bardzo starannie rozgnieść tłuczkiem.

7.2. Ekstrakcja

Dodać 20 ml cytrynianu amonu (4.1.) i wymieszać na pastę, pozostawić na około 1 min. Zdekantować ciecz z nad osadu do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, pozostawiając nie rozdrobione cząstki nawozu w moździerzu. Do pozostałości wlać ponownie 20 ml alkalicznego roztworu cytrynianu amonu (4.1.), znowu rozetrzeć jak powyżej i zdekantować ciecz do kolby pomiarowej. Ten proces powtórzyć czterokrotnie, tak aby za piątym razem można było przelać całą próbkę do kolby. Całkowita ilość alkalicznego roztworu cytrynianu amonu zużytego w tych operacjach powinna wynieść około 100 ml. Tłuczek i moździerz przemyć 40 ml wody i ciecz z przemywania dołączyć do kolby. Zakorkowaną kolbę wstrząsać przez 3 godz na wstrząsarce obrotowej (5.4.). Po tym czasie odstawić kolbę na 15-16 godz, a następnie wstrząsać w tych samych warunkach przez

3 godz. Utrzymywać podczas całego procesu temperaturę na poziomie $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Dopełnić do kreski wodą. Przesączyć przez suchy sącdek, odrzucić pierwszą porcję przesączu i klarowny przesącz zebrać w suchej kolbie.

7.3. Oznaczanie

Oznaczanie wyekstrahowanego fosforu przeprowadzić metodą wg rozdz. 3.2., pobierając odpowiednią porcję przesączu.

8. UZUPEŁNIENIE

Użycie 8-hydroksychinoliny umożliwia stosowanie tej metody do nawozów zawierających magnez i jest zalecane, gdy stosunek zawartości magnezu do pięciotlenku fosforu jest wyższy niż 0,03 ($\text{Mg}/\text{P}_2\text{O}_5 > 0,03$).

W tym przypadku dodać 3 g oksyny do zwilżonej próbki do analizy. Użycie oksyny w nieobecności magnezu nie będzie prawdopodobnie zakłócać oznaczania. Nie mniej jednak, jeśli magnez jest nieobecny, nie używać oksyny.

3.1.6. Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w wodzie

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w wodzie.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów, łącznie z nawozami wieloskładnikowymi, w których ma być oznaczany fosfor rozpuszczalny w wodzie.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na ekstrakcji fosforu w wyniku wytrząsania z wodą w określonych warunkach.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosuje się wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

5. APARATURA

5.1. Kolba pomiarowa (np. Stohmanna) o pojemności 500 ml.

5.2. Wstrząsarka obrotowa (35-40 obrotów/min). Dopuszcza się stosowanie mieszadła magnetycznego.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbką

Odważyć 5 g przygotowanej próbki z dokładnością do 0,001 g i umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml (5.1.).

7.2. Ekstrakcja

Do kolby dodać 450 ml wody o temperaturze 20-25°C i zawartość kolby wstrząsać na wstrząsarce obrotowej (5.2.) przez 30 min. Następnie dopełnić do kreski wodą, wymieszać dokładnie i przesączyć do suchego naczynia przez suchy karbowany sączek, nie zawierający fosforanów.

7.3. Oznaczanie

Oznaczanie wyekstrahowanego fosforu przeprowadzić metodą wg rozdz. 3.2. pobierając odpowiednią porcję filtratu.

3.2. Oznaczanie wyekstrahowanego fosforu metodą grawimetryczną chinolinowo-molibdenową

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania fosforu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do oznaczania następujących postaci fosforu: fosforu rozpuszczalnego w kwasach mineralnych, fosforu rozpuszczalnego w wodzie, fosforu rozpuszczalnego w roztworach cytrynianu amonu, fosforu rozpuszczalnego w roztworze kwasu cytrynowego o stężeniu 2% i fosforu rozpuszczalnego w roztworze kwasu mrówkowego o stężeniu 2%.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na wytrącaniu fosforu w środowisku kwaśnym w postaci fosfomolibdenianu chinoliny (po ewentualnej hydrolizie).

Po przesączeniu i przemyciu osad suszy się w temperaturze 250°C i waży.

W tych warunkach związki znajdujące się w badanym roztworze (kwasy mineralne i organiczne, jony amonowe, rozpuszczalne krzemiany itp.) nie będą zakłócać oznaczania, jeśli do wytrącania użyje się odczynnika przygotowanego w oparciu o molibdenian sodu lub molibdenian amonu.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczania stosuje się wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

4.1. Kwas azotowy, stężony ($d_{20} = 1,40 \text{ g/cm}^3$).**4.2. Odczynnik strącający**

4.2.1. Przygotowanie odczynnika w oparciu o molibdenian sodu

Roztwór A: Rozpuścić 70 g dwuwodnego molibdenianu sodu w 100 ml wody.

Roztwór B: Rozpuścić 60 g jednowodnego kwasu cytrynowego w 100 ml wody i dodać 85 ml stężonego kwasu azotowego (4.1.).

Roztwór C: Aby uzyskać roztwór C, zmieszać roztwór A z roztworem B.

Roztwór D: Do 50 ml wody dodać 35 ml stężonego kwasu azotowego (4.1.), następnie 5 ml świeżo destylowanej chinoliny. Roztwór ten dodać do roztworu C, dokładnie wymieszać i zostawić na noc w ciemnym miejscu. Następnie dopełnić do 500 ml wodą, ponownie wymieszać i przesączyć przez lejek ze spiekem szklanym (5.6.).

4.2.2. Przygotowanie odczynnika w oparciu o molibdenian amonu

Roztwór A: W 300 ml wody rozpuścić 100 g molibdenianu amonu jednocześnie łagodnie ogrzewając i mieszając od czasu do czasu.

Roztwór B: Rozpuścić 120 g jednowodnego kwasu cytrynowego w 200 ml wody, dodać 170 ml stężonego kwasu azotowego (4.1.).

Roztwór C: Dodać 10 ml świeżo destylowanej chinoliny do 70 ml stężonego kwasu azotowego (4.1.).

Roztwór D: Roztwór A wlać powoli, dokładnie mieszając do roztworu B. Po dokładnym wymieszaniu do tej mieszaniny dodać roztwór C i dopełnić do 1 l. Pozostawić na dwa dni w ciemnym miejscu i przesączyć przez lejek ze spiekem szklanym (5.6.).

Odczynniki (4.2.1.) i (4.2.2.) można stosować alternatywnie, obydwa należy przechowywać w ciemnym miejscu w zakorkowanych butelkach z tworzywa sztucznego.

5. APARATURA**5.1. Sprzęt laboratoryjny powszechnie stosowany oraz**

kolba stożkowa (np. typu Erlenmeyera) z szeroką szyjką, o pojemności 500 ml.

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

5.3. Tygiel filtracyjny ze spiekem szklanym o porowatości 5-20 μm .

5.4. Kolba Buchnera (kolba ssawkowa).

5.5. Suszarka laboratoryjna pozwalająca na uzyskanie temperatury $250 \pm 10^\circ\text{C}$.

5.6. Lejek ze spiekem szklanym, porowatości 5-20 μm .

6. SPOSÓB POSTĘPOWANIA**6.1. Przygotowanie roztworu do oznaczania**

Za pomocą pipety pobrać odpowiednią porcję ekstraktu nawozowego (patrz tabela 2) zawierającą ok. 0,010 g P_2O_5 i przenieść do kolby stożkowej o pojemności 500 ml. Dodać 15 ml stężonego kwasu azotowego (4.1.)^{*)} i rozcieńczyć wodą do około 100 ml.

^{*)} W przypadku, gdy roztwór do wytrącania fosforanów zawiera więcej niż 15 ml roztworu cytrynianu amonu (obojętnego, alkalicznego wg Petermanna lub wg Joulie), należy dodać 21 ml stężonego kwasu azotowego.

Tabela 2
Objętości porcji ekstraktu pobieranych do oznaczania

Zawartość P ₂ O ₅ w nawozie	Zawartość P w nawozie	Masa próbki do badań	Rozcieńczenie porcji ekstraktu	Próbka	Rozcieńczenie	Porcja ekstraktu do wytrącania	Współczyn. przelicz. fosforomolibdenianu chinoliny (F) na % P ₂ O ₅	Współczyn. przelicz. fosforomolibdenianu chinoliny (F') na % P
[%]	[%]	[g]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
5-10	2,2 - 4,4	1	500	-	-	50	32,074	13,984
		5	500	-	-	10	32,074	13,984
10 -25	4,4 - 11,0	1	500	-	-	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
powyżej 25	powyżej 11	1	500	-	-	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

6.2. Hydroliza

Jeśli w roztworze stwierdzono obecność metafosforanów, pirofosforanów lub polifosforanów, wówczas przeprowadza się hydrolizę w następujący sposób:

Zawartość kolby Erlenmeyera powoli doprowadzić do wrzenia i utrzymywać w tej temperaturze do zakończenia hydrolizy (zwykle trwa to 1 godz). Należy uważać, aby uniknąć strat spowodowanych przyskaniem i nadmiernym odparowywaniem, które mogłyby zmniejszyć wyjściową objętość o więcej niż połowę. Aby tego uniknąć, zainstalować chłodnicę zwrotną. Po zakończeniu hydrolizy zawartość kolby uzupełnić wodą do objętości wyjściowej.

6.3. Ważenie tygla

Tygiel filtracyjny (5.3.) suszyć przez co najmniej 15 min w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $250 \pm 10^\circ\text{C}$ i po ochłodzeniu w eksykatorze zważyć.

6.4. Wytrącanie osadu

Kwaśny roztwór zawarty w kolbie Erlenmeyera ogrzać do wrzenia, a następnie rozpocząć wytrącanie fosforomolibdenianu chinoliny, dodając kroplami 40 ml odczynnika strącającego (odczynnik 4.2.1. lub 4.2.2)*). Kolbę z zawartością umieścić w łaźni wodnej i zostawić na 15 min, od czasu do czasu wstrząsając. Roztwór z osadem można przesączyć natychmiast lub po ochłodzeniu.

*) W przypadku gdy roztwór do wytrącania fosforanów zawiera więcej niż 15 ml roztworu cytrynianu amonu (obojętnego, wg Petermanna lub wg Joulie) i był zakwaszony 21 ml stężonego kwasu azotowego, do wytrącania należy użyć 80 ml odczynnika strącającego.

6.5. Sączenie i przemywanie

Przesączyć roztwór pod próżnią przez dekantację. Osad w kolbie przemyć 30 ml wody. Ponownie zdekantować i przesączyć. Czynność tę powtórzyć pięciokrotnie. Resztę osadu przenieść ilościowo do tygla i przemyć wodą. Osad w tyglu przemyć czterokrotnie porcjami wody po 20 ml, odsysając wodę przed kolejnym dodaniem. Osad dokładnie odsączyć.

6.6. Suszenie i ważenie

Osuszyć tygiel z zewnątrz bibułą filtracyjną, umieścić w suszarce laboratoryjnej i suszyć do stałej masy w temperaturze 250°C (5.5.) (zazwyczaj 15 min); ochłodzić w eksykatorze do temperatury otoczenia, a następnie szybko zważyć.

6.7. Próba ślepa

Do każdej z serii oznaczeń przeprowadzić próbę ślepa, używając wyłącznie odczynników i ekstrahentów w ilościach użytych do ekstrakcji (roztwór cytrynianu itp.), otrzymany wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

6.8. Badanie kontrolne

Przeprowadzić oznaczanie z użyciem odpowiedniej porcji roztworu fosforanu jednopotasowego zawierającej 0,01 g P₂O₅.

7. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Jeśli stosuje się próbki do badań i rozcieńczenia przedstawione w tabeli 2, zawartość fosforu obliczyć ze wzorów:

$$\begin{aligned} \% \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ w nawozie} &= (A - a) \times F \\ \text{lub} \\ \% \text{ P w nawozie} &= (A - a) \times F' \end{aligned}$$

gdzie:

A - masa osadu fosfomolibdenianu chinoliny otrzymana dla próbki badanej, g

a - masa osadu fosfomolibdenianu chinoliny otrzymana dla próby ślepej, g

F i F' - współczynniki przeliczeniowe podane w tabeli 2, kolumna 8 i 9.

W przypadku próbek do analizy i rozcieńczeń, które różnią się od podanych w tabeli 2, zawartość fosforu obliczyć ze wzorów:

$$\begin{aligned} \% \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ w nawozie} &= \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M} \\ \text{lub} \\ \% \text{ P w nawozie} &= \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M} \end{aligned}$$

gdzie:

f i f' - współczynniki przeliczeniowe fosfomolibdenianu chinoliny na P₂O₅ = 0,032074 (f) lub na P = 0,013984 (f')

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g.

Rozdział 4

POTAS

4.1. Oznaczanie potasu rozpuszczalnego w wodzie

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania potasu rozpuszczalnego w wodzie.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów potasowych wymienionych w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na rozpuszczeniu w wodzie potasu zawartego w badanej próbce nawozu i jego wytrąceniu w środowisku lekko alkalicznym w postaci czterofenyloboranu potasu, po uprzednim usunięciu lub związaniu substancji przeszkadzających, które mogą zakłócać ilościowe oznaczanie.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczania stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną.

4.1. **Formaldehyd**, przezroczysty roztwór formaldehydu o stężeniu 25-35%.

4.2. **Chlorek potasu** cz.d.a.

4.3. **Wodorotlenek sodu**, roztwór o stężeniu 10 mol/l (10 N). Szczególną uwagę należy zwrócić na to, aby wodorotlenek sodu nie zawierał potasu.

4.4. **Roztwór wskaźnika**. Rozpuścić 0,5 g fenoloftaleiny w 100 ml 96% etanolu.

4.5. **Wersenian dwusodowy (EDTA)**, roztwór przygotowany następująco:

Rozpuścić w wodzie 4 g dwuwodnej dwusodowej soli kwasu etylenodwuaminoczterooctowego, w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Roztwór przechowywać w butelce z tworzywa sztucznego.

4.6. **Czterofenyloboran sodu (STPB)**, roztwór przygotowany następująco:

Do roztworu zawierającego 32,5 g czterofenyloboranu sodu (STPB) w 480 ml wody dodać 2 ml roztworu wodorotlenku sodu (4.3.) i 20 ml roztworu chlorku magnezu ($MgCl_2 \times 6H_2O$) o stężeniu 100 g/l. Mieszać przez 15 min i przesączyć przez gęsty sącdek bezpopiołowy. Odczynnik przechowywać w butelce z tworzywa sztucznego.

4.7. **Roztwór do przemywania**

Rozcieńczyć wodą 20 ml roztworu STPB (4.6.) do objętości 1000 ml.

4.8. **Woda bromowa**, nasycony roztwór bromu w wodzie.

5. APARATURA

- 5.1. **Kolby pomiarowe** o pojemności 1000 ml.
- 5.2. **Zlewka** o pojemności 250 ml.
- 5.3. **Tygle filtracyjne** ze spiekami szklanymi o porowatości 5-20 μm .
- 5.4. **Suszarka laboratoryjna** umożliwiająca uzyskanie temperatury $120 \pm 10^\circ \text{C}$.
- 5.5. **Eksykator**

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz rozdz.1.

W przypadku soli potasowych próbka powinna być dostatecznie drobno zmielona, tak aby do analizy uzyskać próbkę reprezentatywną. Do tych nawozów należy zastosować metodę wg rozdz.1 (6a).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka

Odważyć 10 g przygotowanej próbki z dokładnością do 0,001 g (lub 5 g w przypadku soli potasowych zawierających ponad 50% tlenu potasu) i umieścić w zlewce o pojemności 600 ml zawierającej około 400 ml wody.

Zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia i gotować przez 30 min, ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml, dopełnić wodą do kreski, wymieszać. Roztwór przesączyć do suchego naczynia, odrzucając pierwsze 50 ml przesącza (patrz 7.6. uwaga dotycząca sposobu postępowania).

7.2. Przygotowanie porcji roztworu do wytrącania

Porcję przesącza zawierającą 25-50 mg potasu zgodnie z tabelą 3 przenieść pipetą do zlewki o pojemności 250 ml. Jeśli to konieczne, uzupełnić wodą do 50 ml.

Aby usunąć substancje przeszkadzające, dodać 10 ml roztworu EDTA (4.5.), kilka kropli roztworu fenoloftaleiny (4.4.) oraz kroplami roztwór wodorotlenku sodu (4.3.) do uzyskania czerwonego zabarwienia. Dodać jeszcze kilka kropli, aby zapewnić jego nadmiar (najczęściej wystarczy 1 ml wodorotlenku sodu, aby próbkę zobojętnić i zapewnić nadmiar).

W celu usunięcia amoniaku (patrz 7.6. uwaga dotycząca sposobu postępowania) gotować łagodnie przez 15 min. Jeśli to konieczne, należy dodać tyle wody, aby uzupełnić objętość do 60 ml.

Doprowadzić roztwór do wrzenia, zdjąć zlewkę z płytki grzejnej i dodać 10 ml roztworu formaldehydu (4.1.). Następnie dodać kilka kropli fenoloftaleiny i, jeśli trzeba, wodorotlenku sodu do pojawienia się wyraźnego czerwonego zabarwienia. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i umieścić w łaźni wodnej na 15 min.

7.3. Ważenie tygla

Tygiel filtracyjny (5.3.) wysuszyć do stałej masy (ok. 15 min) w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 120°C (5.4.), ochłodzić w eksykatorze, a następnie zważyć.

7.4. Wytrącanie osadu

Zdjąć zlewkę z łaźni wodnej, dodać kroplami 10 ml roztworu STPB (4.6.) w czasie około 2 min. Następnie odczekać co najmniej 10 min przed sączeniem.

7.5. Sączenie i przemywanie osadu

Zawartość zlewki przesączyć pod próżnią przez uprzednio zważony tygiel i przepłukać zlewkę roztworem do przemywania (4.7.). Następnie osad w tyglu przemyć trzykrotnie roztworem do przemywania (w sumie 60 ml) i dwukrotnie 5-10 ml wody. Osad dokładnie odsączyć.

7.6. Suszenie i ważenie

Osuszyć z zewnątrz tygiel bibułą filtracyjną i umieścić wraz z zawartością w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 120°C na 1,5 godz. Następnie przenieść do eksykatora, ochłodzić do temperatury otoczenia i szybko zważyć.

U w a g a 1 dotycząca sposobu postępowania:

Jeśli przesącz ma ciemne zabarwienie, przenieść pipetą odpowiednią jego porcję, zawierającą najwyżej 100 mg K₂O do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, dodać wody bromowej i doprowadzić do wrzenia, aby usunąć nadmiar bromu. Po ochłodzeniu uzupełnić do kreski, przesączyć i ilościowo oznaczyć potas w porcji przesącza.

U w a g a 2

W przypadku gdy azot amonowy jest obecny jedynie w niewielkich ilościach lub w ogóle go nie ma, wówczas nie ma potrzeby gotowania przez 15 min.

Tabela 3

Objętości porcji ekstraktu pobierane do oznaczania i współczynniki przeliczeniowe

Zawartość K ₂ O w nawozie	Zawartość K w nawozie	Masa próbki do badań	Objętość roztworu ekstraktu do rozcieńczenia	Rozcieńczenie	Objętość porcji roztworu pobrana do wytrącania	Współcz. przeliczeniowy [F]	Współcz. przeliczeniowy [F']
[%]	[%]	[g]	[ml]	[ml]	[ml]	$\frac{\% K_2O}{g \text{ KTPB}}$	$\frac{\% K}{g \text{ KTPB}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
5 - 10	4,2 - 8,3	10	-	-	50	26,280	21,812
10 - 20	8,3 - 16,6	10	-	-	25	52,560	43,624
20 - 50	16,6 - 41,5	10	albo 10	-	10	131,400	109,060
ponad 50	ponad 41,5	5	albo 50	250	50	131,400	109,060
			albo 5	-	10	262,800	218,120
			albo 50	250	50	262,800	218,120

7.7. Próba ślepa

Do każdej serii oznaczeń przeprowadzić próbę ślepa, używając wyłącznie odczynników w ilościach użytych w analizie i wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.8. Badania kontrolne

Aby sprawdzić metodę analityczną, przeprowadzić oznaczanie w odpowiedniej porcji roztworu chlorku potasu zawierającej najwyżej 40 mg K_2O .

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Jeśli zastosuje się próbki do analizy i rozcieńczenia przedstawione w tabeli 3, zawartość potasu obliczyć ze wzorów:

$$\begin{aligned} \% K_2O \text{ w nawozie} &= (A - a) \times F \\ \text{lub} \\ \% K \text{ w nawozie} &= (A - a) \times F' \end{aligned}$$

gdzie:

A - masa osadu czterofenyloboranu potasu otrzymana dla próbki badanej, g

a - masa osadu czterofenyloboranu potasu otrzymana dla próby ślepej, g

F i F' - współczynniki przeliczeniowe (patrz tabela 3)

W przypadku próbek i rozcieńczeń, które różnią się od przedstawionych w tabeli 3, zawartość potasu obliczyć ze wzorów:

$$\begin{aligned} \% K_2O \text{ w nawozie} &= \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M} \\ \text{lub} \\ \% K \text{ w nawozie} &= \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M} \end{aligned}$$

gdzie:

f - współczynnik przeliczeniowy KTPB na $K_2O = 0,1314$,

f' - współczynnik przeliczeniowy KTPB na K = 0,109,

D - współczynnik rozcieńczenia,

M - masa badanej próbki, g.

**METODY BADANIA ZAWARTOŚCI
MAGNEZU (Mg), WAPNIA (Ca), SODU (Na), SIARKI (S) I CHLORKÓW (Cl)
ORAZ METODY BADANIA STOPNIA ROZDROBNIENIA**

Spis treści

- Rozdział 1 Postanowienia ogólne dotyczące metod analizowania nawozów
- Rozdział 2 Ekstrakcja całkowitej zawartości wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów
- Rozdział 3 Ekstrakcja siarki całkowitej obecnej w różnych postaciach
- Rozdział 4 Ekstrakcja rozpuszczalnego w wodzie wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów
- Rozdział 5 Ekstrakcja siarki rozpuszczalnej w wodzie, występującej w różnych postaciach
- Rozdział 6 Ekstrakcja i oznaczanie siarki elementarnej
- Rozdział 7 Oznaczanie wapnia metodą manganometryczną
- Rozdział 8 Oznaczanie magnezu metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej
- Rozdział 9 Oznaczanie magnezu metodą kompleksometryczną
- Rozdział 10 Oznaczanie siarczanów metodą grawimetryczną
- Rozdział 11 Oznaczanie sodu metodą emisyjnej spektrofotometrii płomieniowej
- Rozdział 12 Oznaczanie chlorków w nieobecności związków organicznych metodą miareczkową
- Rozdział 13 Oznaczanie stopnia rozdrobnienia nawozów metodą na sucho
- Rozdział 14 Oznaczanie stopnia rozdrobnienia fosforytów naturalnych metodą na mokro

Rozdział 1

POSTANOWIENIA OGÓLNE DOTYCZĄCE METOD ANALIZOWANIA NAWOZÓW

1. ODCZYNNIKI

Jeżeli nie podano inaczej, to w metodach analiz stosowane odczynniki powinny mieć stopień czystości cz.d.a. Tam gdzie będą analizowane mikroelementy, czystość odczynników powinna być sprawdzona za pomocą próby ślepej. W zależności od uzyskanego wyniku może okazać się konieczne przeprowadzenie dalszego oczyszczania.

2. WODA

Operacje rozpuszczania, rozcieńczania, płukania i przemywania, wyszczególnione w metodach analiz bez dokładnego podawania charakteru rozpuszczalnika czy rozcieńczalnika, wymagają użycia wody. Woda powinna być zdemineralizowana lub destylowana.

3. SPRZĘT LABORATORYJNY

Aparaturę opisaną w metodach analiz ogranicza się do wyszczególnienia instrumentów i aparatów specjalnych lub spełniających szczególne wymagania. Wyposażenie powinno być czyste, szczególnie tam, gdzie oznacza się małe ilości składników. Laboratorium powinno zapewnić dokładność stosowanego pomiarowego szkła laboratoryjnego używanego do sprawdzania wzorców.

Rozdział 2

EKSTRAKCYJA CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI WAPNIA, MAGNEZU, SODU ORAZ SIARKI OBECNEJ W POSTACI SIARCZANÓW

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę ekstrakcji całkowitej zawartości wapnia, magnezu i sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów w taki sposób, że otrzymany ekstrakt może być stosowany do oznaczania każdego z wymienionych składników.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów, dla których podanie zawartości całkowitego wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów jest ustalone w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na rozpuszczeniu badanej próbki przez gotowanie w rozcieńczonym roztworze kwasu chlorowodorowego.

4. ODCZYNNIKI

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

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z jedną objętością wody.

5. APARATURA

5.1. Elektryczna płytka grzejna z regulacją temperatury.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz załącznik nr 2 rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka do badań

Odważyć, z dokładnością do 1 mg, 5 g nawozu zawierającego wapń, magnez, sód oraz siarkę w postaci siarczanów. Jeżeli nawóz zawiera powyżej 15% siarki (S), tj. 37,5% SO_3 i ponad 18,8% wapnia (Ca), tj. 26,3% CaO, wówczas ekstrakcję wapnia i siarki przeprowadza się z badanej próbki o masie 1 g, odważonej z dokładnością do 1 mg. Badaną próbkę umieścić w zlewce o pojemności 600 ml.

7.2. Przygotowanie roztworu do badań

Do próbki dodać około 400 ml wody i 50 ml rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego, (4.1.) zachowując ostrożność, w przypadku gdy próbka zawiera znaczne ilości węglanów. Doprowadzić roztwór do wrzenia i utrzymywać w tym stanie przez 30 min. Zostawić do schłodzenia, mieszając od czasu do czasu. Przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Przesączyć przez suchy sącdek do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesącza. Ekstrakt powinien być całkowicie klarowny. Zamknąć naczynie, jeśli przesącz nie będzie niezwłocznie analizowany.

Rozdział 3

EKSTRAKCYJA SIARKI CAŁKOWITEJ OBECNEJ W RÓŻNYCH POSTACIACH

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę ekstrahowania siarki całkowitej zawartej w nawozach w postaci elementarnej i/lub w innych połączeniach chemicznych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów, dla których podanie zawartości siarki całkowitej obecnej w różnych postaciach (elementarnej, tiosiarczanu, siarczynu, siarczanu) jest ustalone w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3. ZASADA METODY

Siarkę elementarną poddaje się w środowisku alkalicznym konwersji do wielosiarczku i tiosiarczanu, te natomiast wraz z siarczynami, które mogą być obecne w próbce, utlenia się nadtlaniem wodoru. Różne postacie siarki przekształca się tym sposobem w siarczany, które oznacza się przez wytrącanie w postaci siarczanu baru (metoda wg rozdz.10).

4. ODCZYNNIKI

4.1. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór rozcieńczony (1+1). Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z jedną objętością wody.

4.2. **Wodorotlenek sodu** (NaOH), roztwór o stężeniu co najmniej 30% ($d=1,33\text{g/ml}$).

4.3. **Nadtlenek wodoru** (H_2O_2), roztwór 30%.

4.4. **Chlorek baru** ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), roztwór wodny o stężeniu 122 g/l.

5. APARATURA

5.1. **Elektryczna płytka grzejna** z regulowaną temperaturą.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz załącznik nr 2 rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka do badań

Ze średniej próbki laboratoryjnej odważyć, z dokładnością do 1 mg, taką ilość nawozu, która będzie zawierała od 80 mg do 350 mg siarki (S), tj. od 200 do 875 mg SO_3 . Zwykle (gdy $S < 15\%$) należy odważyć 2,5 g. Umieścić badaną próbkę w zlewce o pojemności 400 ml.

7.2. Utlenianie

Do zlewki z próbką dodać 20 ml roztworu wodorotlenku sodu (4.2.) i 20 ml wody. Przykryć szkiełkiem zegarkowym. Gotować przez 5 min na płytce grzejnej (5.1.). Zdjąć z płytki. Strumieniem gorącej wody spłukać siarkę przylegającą do ścianek zlewki i dalej gotować przez 20 min. Zostawić do schłodzenia. Dodawać porcjami po 2 ml nadtlenu wodoru (4.3.) do momentu, aż reakcja przestanie być zauważalna. Potrzeba około 6-8 porcji roztworu nadtlenu wodoru. Pozostawić na 1 godz w celu dalszego utleniania. Następnie zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia i utrzymywać w tym stanie przez 0,5 godz. Zostawić do schłodzenia.

7.3. Przygotowanie roztworu do badań

Dodać około 50 ml wody i 50 ml roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1.).

Jeśli zawartość siarki (S) jest mniejsza niż 5%, roztwór przesączyć do zlewki o pojemności 600 ml. Przemyc pozostałość na sączku kilka razy zimną wodą. Po przemyciu potwierdzić nieobecność siarczanów w ostatnich kroplach przesączu, używając roztworu chlorku baru (4.4). Przesącz powinien być całkowicie klarowny. Siarczany oznacza się w całej objętości przesączu metodą wg rozdz. 10.

Jeśli zawartość siarki (S) wynosi powyżej 5%, roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia; przesącz powinien być całkowicie klarowny. Zamknąć naczynie, jeśli roztwór nie będzie niezwłocznie analizowany. Oznaczyć siarczany w porcji tego roztworu, poprzez wytrącenie w postaci siarczanu baru metodą wg rozdz. 10.

Rozdział 4

EKSTRAKCYJA ROZPUSZCZALNEGO W WODZIE WAPNIA, MAGNEZU, SODU ORAZ SIARKI OBECNEJ W POSTACI SIARCZANÓW

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę ekstrahowania rozpuszczalnego w wodzie wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów w taki sposób, że ten sam ekstrakt może być stosowany do oznaczania każdego ze składników.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się wyłącznie do nawozów, dla których podanie zawartości rozpuszczalnego w wodzie wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów jest ustalone w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na rozpuszczeniu składników nawozowych we wrzącej wodzie.

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczania stosuje się wodę destylowaną lub zdemineralizowaną o równoważnym stopniu czystości.

5. APARATURA

5.1. Elektryczna płytką grzejną z regulowaną temperaturą.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII DO BADAŃ

Patrz załącznik nr 2 rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka do badań

- a) Ze średniej próbki laboratoryjnej odważyć 5 g nawozu z dokładnością do 1 mg, jeśli nawozy nie zawierają siarki lub gdy zawierają jednocześnie nie więcej niż 3% siarki (S), tj. 7,5% SO₃, i nie więcej niż 4% wapnia (Ca), tj. 5,6% CaO.
- b) Odważyć 1 g nawozu z dokładnością do 1 mg, jeśli nawozy zawierają więcej niż 3% siarki (S) i ponad 4% wapnia (Ca).

Badaną próbkę umieścić w zlewce o pojemności 600 ml.

7.2. Przygotowanie roztworu

Do próbki dodać około 400 ml wody i gotować przez 30 min. Pozostawić do schłodzenia, mieszając od czasu do czasu, następnie przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Przesączyć przez suchy sącdek do suchego naczynia. Odrzucić pierwszą porcję przesącza. Przesącz powinien być całkowicie klarowny. Zamknąć naczynie korkiem, jeśli roztwór nie będzie niezwłocznie analizowany.

Rozdział 5

EKSTRAKCYJA SIARKI ROZPUSZCZALNEJ W WODZIE, WYSTĘPUJĄCEJ W RÓŻNYCH POSTACIACH

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę ekstrahowania siarki rozpuszczalnej w wodzie, zawartej w różnych postaciach w nawozach .

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów, dla których podanie zawartości rozpuszczalnego w wodzie trójtlenku siarki jest ustalone w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3. ZASADA METODY

Siarkę rozpuszcza się w zimnej wodzie i utlenia w środowisku alkalicznym do siarczanu za pomocą nadtlenu wodoru.

4. ODCZYNNIKI

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

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z jedną objętością wody.

4.2. Wodorotlenek sodu (NaOH), roztwór o stężeniu około 30 % ($d = 1,33 \text{ g/ml}$).

4.3. Nadtlenek wodoru (H_2O_2), roztwór 30 % (m/m).

5. APARATURA

5.1. Kolba pomiarowa Stohmanna o pojemności 500 ml.

5.2. Wstrząsarka obrotowa, 30-40 obrotów/min.

5.3. Elektryczna płytka grzejna z regulowaną temperaturą.

5.4. Mieszadło magnetyczne

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII DO BADAŃ

Patrz załącznik nr 2 rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka do badań

- a) Ze średniej próbki laboratoryjnej odważyć 5 g nawozu z dokładnością do 1 mg, jeżeli nawozy zawierają nie więcej niż 3% siarki (S), tj. 7,5% SO_3 , i nie więcej niż 4% wapnia (Ca), tj. 5,6% CaO.

b) Odważyć 1 g nawozu z dokładnością do 1 mg, jeżeli nawozy zawierają ponad 3% siarki (S) oraz ponad 4% wapnia (Ca).

Badaną próbkę umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml (5.1).

7.2. Przygotowanie roztworu

Do próbki dodać około 400 ml wody. Kolbę zamknąć korkiem. Wstrząsać na wstrząsarce (5.2.) przez 30 min. Następnie kolbę dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Przesączyć przez suchy sącdek do suchego naczynia. Jeśli roztwór nie będzie niezwłocznie analizowany, naczynie zamknąć.

7.3. Utlenianie porcji roztworu przeznaczonej do badań

Do zlewki o pojemności 600 ml pobrać porcję roztworu z ekstrakcji, nie przekraczającą 50 ml i, jeśli to możliwe, zawierającą od 20 do 100 mg siarki (S). Jeśli to konieczne, dopełnić wodą do objętości 50 ml. Dodać 3 ml roztworu wodorotlenku sodu (4.2.) i 2 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.3.). Przykryć szkiełkiem zegarkowym i gotować łagodnie przez 1 godz na płytce grzejnej (5.3.). Porcjami po 1 ml dodawać roztwór nadtlenku wodoru tak długo, jak długo zachodzi reakcja (maksymalna ilość 5 ml). Następnie zostawić do schłodzenia. Zdjąć szkiełko zegarkowe i przemyć je od spodu nad zlewką. Dodać około 20 ml rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1.) dopełnić wodą do około 300 ml.

Oznaczyć zawartość siarczanów w całej objętości utlenionego roztworu metodą wg rozdz.10.

Rozdział 6

EKSTRAKCJA I OZNACZANIE SIARKI ELEMENTARNEJ

OSTRZEŻENIE

Przedstawiona metoda wymaga użycia dwusiarczku węgla (CS₂). Należy więc przedsięwziąć specjalne środki bezpieczeństwa, w szczególności jeśli chodzi o:

- przechowywanie CS₂,
- sprzęt ochronny dla pracowników,
- przepisy bhp,
- zapobieganie pożarom i wybuchom,
- utylizację odczynnika.

Metoda wymaga wysoce wykwalifikowanego personelu i specjalnie wyposażonego laboratorium.

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę ekstrahowania i oznaczania siarki elementarnej zawartej w nawozach.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów, dla których podanie zawartości siarki całkowitej w postaci elementarnej jest ustalone w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3. ZASADA METODY

Po usunięciu związków rozpuszczalnych siarkę elementarną ekstrahuje się dwusiarczkiem węgla, a następnie oznacza się grawimetrycznie.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Dwusiarczek węgla.

5. APARATURA

5.1. Kolba ekstrakcyjna o pojemności 100 ml zaopatrzona w korek ze szlifem.

5.2. Aparat Soxhleta z odpowiednimi elementami filtracyjnymi (gilzami).

5.3. Wyparka rotacyjna próżniowa.

5.4. Suszarka laboratoryjna z wentylatorem, umożliwiającą uzyskanie temperatury $90 \pm 2^\circ\text{C}$.

5.5. Porcelanowe płytki Petriego o średnicy 5-7 cm, nie przekraczające 5 cm wysokości.

5.6. Elektryczna płytka grzejna z regulowaną temperaturą.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII DO BADAŃ

Patrz załącznik nr 2 rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbką do badań

Ze średniej próbki laboratoryjnej odważyć 5-10 g nawozu z dokładnością do 1 mg i umieścić w gilzie aparatu Soxhleta (5.2.).

7.2. Ekstrakcja siarki

Zawartość gilzy dokładnie przemyć gorącą wodą, aby usunąć wszystkie związki rozpuszczalne. Suszyć w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 90°C (5.4.) przez co najmniej 1 godz. Umieścić gilzę w aparacie Soxhleta (5.2.). Do kolby aparatu (5.1.) włożyć kilka szklanych koralików i zważyć (P_0), następnie dodać 50 ml dwusiarczku węgla (4.1.). Zmontować aparat i ekstrahować siarkę elementarną przez 6 godz. Wyłączyć grzanie, a po schłodzeniu odłączyć kolbę. Podłączyć kolbę do wyparki rotacyjnej (5.3.) i odparowywać tak długo, aż zawartość kolby będzie miała konsystencję gąbczastej masy.

Kolbę suszyć w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 90°C (5.4.) do uzyskania stałej masy (P_1) (zazwyczaj wystarcza 1 godz.).

7.3. Oznaczanie czystości siarki elementarnej

Niektóre substancje mogą być wyekstrahowane przez dwusiarczek węgla jednocześnie z siarką elementarną. Czystość siarki elementarnej oznacza się następująco:

Zawartość kolby dokładnie ujednorodnić i pobrać z niej próbkę o masie 2-3 g, ważąc z dokładnością do 1 mg (n). Umieścić na płytce Petriego (5.5.). Zważyć płytkę z zawartością (P_2). Umieścić na płytce grzejnej (5.6.) nastawionej na temperaturę nie przekraczającą 220°C, tak aby nie dopuścić do zapalenia się siarki. Kontynuować sublimację przez 3-4 godz do uzyskania stałej masy (P_3).

U w a g a: Dla niektórych nawozów nie jest konieczne określanie czystości siarki. W takim przypadku pominąć etap (7.3.).

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość procentową siarki elementarnej (S) w nawozie obliczyć w następujący sposób:

$$\text{Zanieczyszczona } S (\%) \text{ w nawozie} = \frac{P_1 - P_0}{m} \times 100$$

$$\text{Czystość wyekstrahowanej siarki } (\%) = \frac{P_2 - P_3}{n} \times 100$$

$$\text{Czysta } S (\%) \text{ w nawozie} = \frac{(P_1 - P_0)(P_2 - P_3)}{m \times n} \times 100$$

gdzie:

m - masa badanej próbki nawozu, g

P_0 - masa kolby Soxhleta, g

P_1 - masa łączna kolby Soxhleta i zanieczyszczonej siarki po suszeniu, g

n - masa próbki zanieczyszczonej siarki wzięta do oczyszczania, g

P_2 - masa płytki Petriego przed sublimacją, g

P_3 - masa płytki Petriego po sublimacji siarki, g

Rozdział 7

OZNACZANIE WAPNIA METODĄ MANGANOMETRYCZNĄ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania wapnia w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów, dla których podanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie wapnia jest ustalone w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na wytrąceniu wapnia, zawartego w porcji roztworu po ekstrakcji, w postaci szczawianu wapnia i jego oznaczeniu przez miareczkowanie nadmanganianem potasu.

4. ODCZYNNIKI

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

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z jedną objętością wody.

4.2. Kwas siarkowy, roztwór rozcieńczony (1+10).

Zmieszać jedną objętość kwasu siarkowego ($d = 1,84 \text{ g/ml}$) z dziesięcioma objętościami wody.

4.3. Amoniak, roztwór rozcieńczony (1+1).

Zmieszać jedną objętość amoniaku ($d = 0,88 \text{ g/ml}$) z jedną objętością wody.

4.4. Szczawian amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), roztwór nasycony w temperaturze otoczenia (około 40 g/l).

4.5. Kwas cytrynowy, roztwór o stężeniu 30% (m/m).

4.6. Chlorek amonu, roztwór o stężeniu 5% (m/m).

4.7. Błękit bromotymolowy wskaźnik, roztwór o stężeniu 0,1% (m/m) w 96% etanolu.

4.8. Zieleń bromokrezolowa wskaźnik, roztwór o stężeniu 0,04% (m/m) w 96% etanolu.

4.9. Nadmanganian potasu, roztwór mianowany o stężeniu $0,02 \text{ mol/l}$.

5. APARATURA

5.1. Tygiel filtracyjny ze spiekami szklanym o porowatości $5\text{-}20 \mu\text{m}$.

5.2. Łaźnia wodna

6. PRZYGOTOWANIE PORCJI ROZTWORU PRÓBKII DO BADAŃ

Pipetą pobrać porcję roztworu po ekstrakcji, otrzymanego metodą wg rozdz. 2 lub 4, zawierającą 15-50 mg Ca (tj. 21-70 mg CaO). Objętość porcji oznaczyć jako V_2 . Przenieść do zlewki o pojemności 400 ml. Jeśli to konieczne, zobojętnić kilkoma kroplami roztworu amoniaku (4.3.) (zmiana barwy wskaźnika (4.7.) z zielonego na niebieski). Dodać 1 ml roztworu kwasu cytrynowego (4.5.) i kilka mililitrów roztworu chlorku amonu (4.6.).

7. WYTRĄCANIE SZCZAWIANU WAPNIA

Dodać około 100 ml wody. Doprowadzić do wrzenia, dodać 8-10 kropli roztworu wskaźnika (4.8.) i powoli 50 ml gorącego roztworu szczawianu amonu (4.4.). Jeśli powstanie osad, rozpuścić go, dodając kilka kropli kwasu chlorowodorowego (4.1.). Zobojętniać bardzo powoli roztworem amoniaku (4.3.), do pH 4,4-4,6 (zmiana barwy wskaźnika (4.8.) z zielonego na niebieski), cały czas mieszając. Umieścić zlewkę na wrzącej łaźni wodnej (5.2.) na około 30 min. Zdjąć zlewkę z łaźni, odstawić na 1 godz i przesączyć przez tygiel (5.1.).

8. MIARECZKOWANIE WYTRĄCONEGO SZCZAWIANU

Przemyć zlewkę i tygiel do całkowitego usunięcia nadmiaru szczawianu amonu (reakcja na obecność chlorków w wodzie z przemywania). Umieścić tygiel w zlewce o pojemności 400 ml i rozpuścić osad w 50 ml gorącego roztworu kwasu siarkowego (4.2.). Do zlewki dodać tyle wody, aby uzupełnić objętość do około 100 ml. Podgrzać do temperatury 70-80°C i miareczkować mianowanym roztworem nadmanganianu potasu (4.9.) do momentu, gdy różowe zabarwienie roztworu będzie się utrzymywało co najmniej przez 1 min. Zużyta objętość roztworu nadmanganianu potasu oznaczyć jako (n).

9. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość wapnia, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Ca (\%)} = n \times 0,2004 \times \frac{t}{0,02} \times \frac{V_1}{V_2 \times m}$$

$$\text{CaO (\%)} = \text{Ca (\%)} \times 1,400$$

gdzie:

- n - ilość roztworu nadmanganianu potasu zużyta do miareczkowania, ml
- m - masa badanej próbki, g
- V_2 - objętość porcji, ml
- V_1 - objętość roztworu po ekstrakcji, ml
- t - stężenie roztworu nadmanganianu potasu, mol/l

Rozdział 8

OZNACZANIE MAGNEZU METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania magnezu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do ekstraktów nawozów otrzymanych metodami opisanymi w rozdz. 2 i 4, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest ustalone podanie zawartości magnezu całkowitego i/lub magnezu rozpuszczalnego w wodzie, z wyjątkiem:

- kizerytu,
- siarczanu magnezu,
- kizerytu z siarczanem potasu,

do tych nawozów stosuje się metodę wg rozdz. 9.

Metoda podana poniżej odnosi się do wszystkich ekstraktów nawozowych zawierających pierwiastki w ilościach, które mogą zakłócić kompleksometryczne oznaczanie magnezu.

3. ZASADA METODY

Oznaczanie magnezu metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej po odpowiednim rozcieńczeniu ekstraktu.

4. ODCZYNNIKI

4.1. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór o stężeniu 1 mol/l.

4.2. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór o stężeniu 0,5 mol/l.

4.3. **Wzorcowy roztwór magnezu**, o stężeniu 1,00 mg/ml.

4.3.1. Rozpuścić 1,013 g siarczanu magnezu ($\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$), w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml i dopełnić do kreski tym samym roztworem kwasu.

4.3.2. Odważyć 1,658 g tlenku magnezu (MgO), uprzednio wyprażonego, w celu usunięcia śladów dwutlenku węgla. Umieścić w zlewce zawierającej 100 ml wody i 120 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1 mol/l. Po rozpuszczeniu zdekantować ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych magnezu.

4.4. **Roztwór strontu**

Rozpuścić 75 g chlorku strontu ($\text{SrCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$) w roztworze kwasu chlorowodorowego (4.2.) i dopełnić tym samym roztworem kwasu do objętości 500 ml.

5. APARATURA

5.1. **Spektrofotometr absorpcji atomowej** z lampą magnezową, nastawiony na długość fali 285,2 nm. Płomień powietrze-acetylen.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI DO BADAŃ

Patrz metody wg rozdz. 2 i 4.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Jeśli nawóz zawiera powyżej 6% magnezu (Mg) (tj. 10% jako MgO), pobrać 25 ml (V_1) roztworu ekstrakcyjnego (6). Przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Współczynnik rozcieńczenia wynosi $D_1 = 100/V_1$.

7.2. Pobrać pipetą 10 ml roztworu ekstrakcyjnego (6) lub roztworu (7.1.). Przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 200 ml, dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l i wymieszać. Współczynnik rozcieńczenia wynosi 200/10.

7.3. Rozcieńczyć roztwór (7.2.) roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l, tak aby uzyskać stężenie w optymalnym zakresie roboczym spektrofotometru (5.1.). V_2 jest objętością próbki w 100 ml. Współczynnik rozcieńczenia wynosi $D_2 = 100/V_2$. Roztwór końcowy do badań powinien zawierać 10% (V/V) roztworu chlorku strontu (4.4.).

7.4. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Próbę ślełą przygotować, powtarzając cały sposób postępowania od ekstrakcji wg rozdz. 2 lub 4 z pominięciem dodatku próbki badanego nawozu.

7.5. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Przygotować co najmniej pięć roztworów o rosnącym stężeniu w granicach optymalnego zakresu pomiarowego aparatu (5.1.), rozcieńczając roztwór wzorcowy (4.3.) kwasem chlorowodorowym o stężeniu 0,5 mol/l.

Każdy z roztworów powinien zawierać 10% (V/V) roztworu chlorku strontu (4.4.).

7.6. Pomiar

Nastawić spektrofotometr (5.1.) na długość fali 285,2 nm. Zasysać kolejno: roztwory wzorcowe (7.5.), roztwór próbki (7.3.) oraz próbę ślełą (7.4.), przemywając aparat roztworem, który ma być mierzony jako następny. Każdą operację powtórzyć trzy razy. Wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych średnie wartości absorbancji dla każdego roztworu wzorcowego (7.5.), a na osi odciętych odpowiadające im stężenie magnezu w $\mu\text{g/ml}$. Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie magnezu (x_s) w próbce badanej (7.3.) i stężenie magnezu (x_b) w próbce ślepej (7.4.).

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość magnezu, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Mg (\%)} = \frac{(x_s - x_b)D_1(200/10)D_2 500 \times 100}{1000 \times 1000M}$$

$$\text{MgO (\%)} = \text{Mg (\%)} / 0,6$$

gdzie:

x_s - stężenie magnezu w roztworze do badań, $\mu\text{g/ml}$

x_b - stężenie magnezu w próbce ślepej, $\mu\text{g/ml}$

D_1 - współczynnik rozcieńczenia, gdy roztwór przygotowywano (7.1.);
wynosi on 4, jeśli pobrano 25 ml, lub 1, jeśli roztwór nie jest rozcieńczony

D_2 - współczynnik rozcieńczenia (7.3.)

M - masa badanej próbki, g.

Rozdział 9

OZNACZANIE MAGNEZU METODĄ KOMPLEKSOMETRYCZNĄ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania magnezu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do ekstraktów nawozów, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest ustalone podanie zawartości magnezu całkowitego i/lub magnezu rozpuszczalnego w wodzie, takich jak:

- proste nawozy azotowe, w tym: azotan wapniowo-magnezowy, saletrosiarczan magnezowy, nawozy azotowe z magnezem i proste nawozy potasowe, wzbogacony kainit, chlorek potasu zawierający magnez, siarczan potasu zawierający sól magnezową,
- nawozy wymienione w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu zawierające drugorzędne składniki nawozowe.

3. ZASADA METODY

Magnez wyekstrahowany metodami wg rozdz. 2 i/lub 4 oznaczany jest miareczkowo roztworem EDTA. Pierwsze miareczkowanie: sumy jonów Ca i Mg za pomocą roztworu EDTA w obecności czerni eriochromowej T. Drugie miareczkowanie: jonów Ca za pomocą roztworu EDTA w obecności kalceiny lub kwasu kalkono-karboksyłowego. Magnez oblicza się z różnicy miareczkowań.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Roztwór wzorcowy magnezu, o stężeniu 0,05 mol/l.

4.1.1. W kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuścić 1,232 g siarczanu magnezu ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l i dopełnić do kreski tym samym roztworem kwasu.

4.1.2. Odważyć 2,016 g tlenku magnezu, uprzednio wyprażonego, w celu usunięcia śladów dwutlenku węgla. Umieścić w zlewce zawierającej 100 ml wody. Dodać, mieszając, 120 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu około 1 mol/l (4.12.). Po rozpuszczeniu przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

1 ml roztworów powinien zawierać 1,216 mg Mg (tj. 2,016 mg MgO).

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych magnezu.

4.2. Wersenian dwusodowy (EDTA), roztwór o stężeniu 0,05 mol/l.

Odważyć 18,61 g dwuwodnej dwusodowej soli kwasu etylenodwuaminocteroocowego ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \times 2\text{H}_2\text{O}$), umieścić w zlewce o pojemności 1000 ml i rozpuścić w 600-800 ml wody. Przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Miano roztworu nastawić na roztwór wzorcowy magnezu (4.1.), pobierając 20 ml roztworu wzorcowego i miareczkując zgodnie z (8.2.).

1 ml roztworu EDTA powinien odpowiadać 1,216 mg Mg (tj. 2,016 mg MgO) i 2,004 mg Ca (tj. 2,804 mg CaO) (patrz uwagi 10.1. i 10.6.).

4.3. Roztwór wzorcowy wapnia, o stężeniu 0,05 mol/l.

Odważyć 5,004 g suchego węglanu wapnia. Umieścić w zlewce zawierającej 100 ml wody. Stopniowo dodawać, mieszając, 120 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu około 1 mol/l (4.12). Doprowadzić do wrzenia w celu odpędzenia dwutlenku węgla, schłodzić. Przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 l, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Miano roztworu ustalić, stosując roztwór EDTA (4.2.), postępując zgodnie z (8.3.).

1 ml tego roztworu powinien zawierać 2,004 mg Ca (tj. 2,804 mg CaO) i powinien odpowiadać 1 ml roztworu EDTA (4.2.) o stężeniu 0,05 mol/l.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych wapnia.

4.4. Kalceina - wskaźnik

W moździerzu starannie wymieszać 1 g kalceiny ze 100 g chlorku sodowego. Do oznaczania stosować po 10 mg tej mieszaniny. Wskaźnik zmienia barwę z zielonej na pomarańczową. Miareczkowanie należy prowadzić do uzyskania barwy czysto pomarańczowej (bez odcienia zieleni).

4.5. Kwas kalkono-karboksyłowy, wskaźnik

Rozpuścić 400 mg kwasu kalkono-karboksyłowego w 100 ml metanolu. Roztwór ten może być przechowywany około 4 tygodnie. Do oznaczania stosować po trzy krople roztworu. Wskaźnik zmienia barwę z czerwonej na niebieską. Miareczkowanie należy prowadzić do uzyskania barwy czysto niebieskiej (bez odcienia czerwieni).

4.6. Czerni eriochromowa T, wskaźnik

Rozpuścić 300 mg czerni eriochromowej T w mieszaninie 25 ml propanolu-1 i 15 ml trójetanoloaminy. Roztwór może być przechowywany około 4 tygodnie. Do oznaczania stosować po trzy krople tego roztworu. Wskaźnik zmienia barwę z czerwonej na niebieską; miareczkowanie należy prowadzić do uzyskania barwy czysto niebieskiej. Wskaźnik zmienia barwę w obecności magnezu. Jeśli to konieczne, dodać 0,1 ml roztworu wzorcowego (4.1.).

Jeżeli obecny jest zarówno wapń, jak i magnez, EDTA tworzy najpierw związek kompleksowy z wapniem, a następnie z magnezem. W takim przypadku oznacza się sumę obydwu pierwiastków.

4.7. Cyjanek potasu (KCN), roztwór wodny o stężeniu 2% (m/m).

U w a g a : Nie napelniać pipety ustami !

4.8. Roztwór wodorotlenku potasu i cyjanku potasu

Rozpuścić 280 g wodorotlenku potasu i 66 g cyjanku potasu w wodzie, dopełnić wodą do 1 l i wymieszać.

4.9. Roztwór buforowy o pH = 10,5

Rozpuścić 33 g chlorku amonu w 200 ml wody z dodatkiem 250 ml roztworu amoniaku (d = 0,91g/ml), w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Regularnie sprawdzać pH roztworu.

- 4.10. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony (1+1).**
Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18\text{g/ml}$) z jedną objętością wody.
- 4.11. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l.**
- 4.12. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 1 mol/l.**
- 4.13. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 5 mol/l.**

5. APARATURA

5.1. Mieszadło magnetyczne lub mechaniczne

5.2. Pehametr

6. BADANIE KONTROLNE

Oznaczanie przeprowadzić w porcjach roztworów (4.1. i 4.3.), tak aby stosunek Ca/Mg był mniej więcej taki jak w roztworze do analizy. W tym celu pobrać (a) roztworu wzorcowego wapnia (4.3.) i (b-a) roztworu wzorcowego magnezu (4.1.). (a) i (b) są to ilości mililitrów roztworu EDTA, użyte w dwóch miareczkowaniach przeprowadzonych w roztworze do analizy. Procedura ta jest poprawna tylko wtedy, gdy roztwory EDTA, wapnia i magnezu mają dokładnie te same stężenia. Jeśli tak nie jest, należy przeprowadzić korekty.

7. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO BADAŃ

Patrz metody wg rozdz.2 i 4.

8. OZNACZANIE

8.1. Pobieranie porcji roztworu próbki do badań

Porcja roztworu próbki powinna zawierać 9-18 mg magnezu (tj. 15-30 mg MgO).

8.2. Miareczkowanie w obecności czerni eriochromowej T

Pobrać pipetą porcję roztworu do badań (8.1.), do zlewki o pojemności 400 ml. Używając pehametru, zobojętnić nadmiar kwasu roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 5 mol/l (4.13.). Rozcieńczyć wodą do około 100 ml. Dodać 5 ml roztworu buforowego (4.9.). pH mierzone pehametrem powinno wynieść $10,5 \pm 0,1$. Dodać 2 ml roztworu cyjanku potasu (4.7.) i 3 krople czerni eriochromowej T (4.6.). Miareczkować roztworem EDTA (4.2.), łagodnie mieszając mieszadłem (5.1.).

(b) – oznacza ilość mililitrów roztworu EDTA o stężeniu 0,05 mol/l zużytą do miareczkowania.

8.3. Miareczkowanie w obecności kalceiny lub kwasu kalkono-karboksyłowego

Pobrać pipetą porcję roztworu do badań, równą pobranej w miareczkowaniu opisanym wyżej, i umieścić w zlewce o pojemności 400 ml. Używając pehametru, zobojętnić nadmiar kwasu roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 5 mol/l (4.13.). Rozcieńczyć wodą do około 100 ml. Dodać 10 ml roztworu wodorotlenku potasu i cyjanku potasu (4.8.) i kilka kropli wskaźnika (4.4.) lub (4.5.). Łagodnie mieszając mieszadłem (5.1.), miareczkować roztworem EDTA (4.2.).

(a) – oznacza ilość mililitrów roztworu EDTA o stężeniu 0,05 mol/l zużytą do miareczkowania.

9. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość magnezu, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Mg (\%)} \text{ w nawozie} = \frac{(b - a) \times T'}{M}$$

$$\text{MgO (\%)} \text{ w nawozie} = \frac{(b - a) \times T}{M}$$

gdzie:

a - ilość roztworu EDTA o stężeniu 0,05 mol/l zużyta do miareczkowania w obecności kalceiny lub kwasu kalkono-karboksyłowego, ml

b - ilość roztworu EDTA o stężeniu 0,05 mol/l zużyta do miareczkowania w obecności czerni eriochromowej T, ml

M - masa próbki zawarta w pobranej porcji roztworu, g

T - $0,2016 \times$ molowość roztworu EDTA /0,05 (patrz 4.2.)

T' - $0,1216 \times$ molowość roztworu EDTA /0,05 (patrz 4.2.)

10. UWAGI

- 10.1. Stosunek stechiometryczny EDTA – metal w analizach kompleksometrycznych wynosi zawsze 1:1, niezależnie od wartościowości metalu i faktu, że EDTA jest czterowartościowy. Roztwór EDTA do miareczkowania oraz roztwory wzorcowe będą więc molowe, a nie normalne.
- 10.2. Wskaźniki kompleksometryczne są często wrażliwe na powietrze. Roztwór może stracić barwę podczas miareczkowania. W takim przypadku należy dodać jedną lub dwie krople wskaźnika. Odnosi się to szczególnie do czerni eriochromowej T i kwasu kalkono-karboksyłowego.
- 10.3. Związki kompleksowe metal – wskaźnik są stosunkowo trwałe i zmiana barwy może następować powoli. Pod koniec miareczkowania roztwór EDTA należy dodawać powoli, a następnie dodać kroplę roztworu magnezu (4.1.) lub wapnia (4.3.), aby sprawdzić czy nie nastąpiła zmiana barwy. Odnosi się to szczególnie do związku kompleksowego czerni eriochromowa T — magnez.
- 10.4. Zmianę wskaźnika należy obserwować nie z góry, lecz z boku, a zlewka powinna być umieszczona na białym tle, w miejscu dobrze oświetlonym. Zmiana zabarwienia wskaźnika może być łatwo zaobserwowana po umieszczeniu zlewki na matowym szkłe lekko oświetlonym od dołu (żarówką 25 W).
- 10.5. Analiza ta wymaga pewnego doświadczenia. Zadanie obejmuje m.in. obserwowanie zmian zabarwienia roztworów wzorcowych (4.1.) i (4.3.). Zaleca się, aby oznaczenia były przeprowadzane przez tego samego analityka.
- 10.6. Stosowanie handlowego wzorcowego roztworu EDTA upraszcza kontrolę równoważności roztworów wzorcowych (4.1.), (4.2.) i (4.3.).
- 10.7. Roztworów zawierających cyjanek potasu nie wolno wylewać do zlewu (ścieków), zanim cyjanek nie zostanie rozłożony do nieszkodliwego związku, np. przez utlenienie za pomocą podchlorynu sodu, a następnie alkalizację.

Rozdział 10

OZNACZANIE SIARCZANÓW METODĄ GRAWIMETRYCZNA

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania siarki obecnej w ekstraktach nawozowych w postaci siarczanów.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do oznaczania siarczanów obecnych w roztworach ekstraktów otrzymanych metodami wg rozdz. 2, 3, 4 i 5.

3. ZASADA METODY

Grawimetryczne oznaczanie siarki w postaci siarczanu baru.

4. ODCZYNNIKI

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

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z jedną objętością wody.

4.2. Chlorek baru ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), roztwór o stężeniu 122 g/l.

4.3. Azotan srebra, roztwór o stężeniu 5 g/l.

5. APARATURA

5.1. Tygle porcelanowe

5.2. Łaźnia wodna

5.3. Suszarka umożliwiająca uzyskanie temperatury $105 \pm 1^\circ\text{C}$.

5.4. Piec elektryczny umożliwiający uzyskanie temperatury $800 \pm 50^\circ\text{C}$.

6. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

6.1. Pobieranie próbki roztworu

Pobrać pipetą porcję jednego z roztworów ekstrakcyjnych wymienionych w punkcie 2 zawierającą od 20 do 100 mg S, tj. 50-250 mg SO_3 . Umieścić tę porcję roztworu w zlewce odpowiedniej pojemności. Dodać 20 ml rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1.). Dopełnić wodą do około 300 ml.

6.2. Wytrącanie osadu

Doprowadzić roztwór do wrzenia. Dodać kroplami około 20 ml roztworu chlorku baru (4.2.), intensywnie mieszając roztwór. Gotować przez kilka minut.

Umieścić zlewkę przykrytą szkiełkiem zegarkowym na wrzącej łaźni wodnej (5.2.) na 1 godz. Następnie pozostawić roztwór w gorącej wodzie (około 60°C) do opadnięcia osa-

du. Przesączyć zawartość zlewki przez bezpopiołowy sączek twardy. Osad na sączku przemyć kilka razy gorącą wodą. Kontynuować przemywanie osadu na sączku do całkowitego odmycia chlorków. Całkowite odmycie można sprawdzić, używając kropli roztworu azotanu srebra (4.3.).

6.3. Prażenie osadu i ważenie

Umieścić sączek wraz z osadem w tyglu porcelanowym (5.1.) uprzednio zważonym z dokładnością do 0,1 mg. Wysuszyć w suszarce (5.3.) i po spopieleniu wyprażyć w piecu (5.4.) w temperaturze około 800°C przez 0,5 godz. Ochłodzić w ekzykatorze i zważyć z dokładnością do 0,1 mg.

7. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość siarki, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$S (\%) = w \times 0,0137 \times \frac{V_1}{V_2 \times m}$$

$$SO_3 (\%) = S (\%) \times 2,5$$

gdzie:

- w - masa osadu siarczanu baru, mg
1 mg siarczanu baru odpowiada 0,137 mg S, tj. 0,343 mg SO₃
- V₁ - objętość ekstraktu, ml
- V₂ - objętość porcji ekstraktu, ml
- m - masa badanej próbki, g.

Rozdział 11

OZNACZANIE SODU METODĄ EMISYJNEJ SPEKTROFOTOMETRII PŁOMIENIOWEJ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania sodu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów, dla których podanie zawartości sodu jest ustalone w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu.

3. ZASADA METODY

Po odpowiednim rozcieńczeniu ekstraktu otrzymanego metodą wg rozdz. 2 i/lub 4 zawartość sodu w roztworze oznacza się metodą płomieniowej spektrofotometrii emisyjnej.

4. ODCZYNNIKI

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

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z jedną objętością wody.

4.2. Azotan glinu ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$).

4.3. Chlorek cezu (CsCl).

4.4. Chlorek sodu (NaCl), bezwodny.

4.5. Roztwór chlorku cezu i azotanu glinu.

Rozpuścić w wodzie 50 g chlorku cezu (4.3.) i 250 g azotanu glinu (4.2.) w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

4.6. Roztwór wzorcowy sodu zawierający 1 mg Na/ml.

Rozpuścić w wodzie 2,542 g chlorku sodu (4.4.) w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dodać 10 ml kwasu chlorowodorowego (4.1.). Dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych sodu.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometr do emisji płomieniowej, nastawiony na długość fali 589,3 nm.

6. ROZTWORY WZORCOWE

6.1. Umieścić 10 ml roztworu wzorcowego sodu (4.6.) w kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Stężenie roztworu wynosi 40 $\mu\text{g Na/ml}$.

6.2. Umieścić 0, 5, 10, 15, 20 i 25 ml roztworu pośredniego (6.1.) w kolbach pomiarowych o pojemności 100 ml. Dodać 10 ml roztworu (4.5.). Dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Stężenia roztworów wynoszą odpowiednio: 0, 2, 4, 6, 8 i 10 $\mu\text{g Na/ml}$.

7. PRZYGOTOWANIE ROZTWORÓW DO POMIARU

W zależności od przewidywanej zawartości sodu w roztworze ekstrakcyjnym przygotowanym metodą wg rozdz. 2 lub 4 (5 g nawozu w 500 ml) należy przeprowadzić rozcieńczenia zgodnie z poniższą tabelą:

Na ₂ O [%]	Na [%]	Rozcieńczenie pośrednie		Rozcieńczenie końcowe		Stopień rozcieńczenia
		Próbka (V ₂) [ml]	Rozcieńczenie (V ₃) [ml]	Próbka (V ₄) [ml]	Rozcieńczenie [ml]	
1	2	3	4	5	6	7
3 - 5	2,2 - 3,7	10	50	10	100	50
5 - 10	3,7 - 7,4	10	100	10	100	100
10 - 20	7,4 - 15	10	100	5	100	200
20 - 38	15 - 28	5	100	5	100	400

Do rozcieńczania pośredniego używać wody. Do rozcieńczenia końcowego dodać 10 ml roztworu (4.5.) do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml.

Dla próbki badanej równej 1 g pomnożyć objętość rozcieńczenia końcowego (V₄) przez 5.

8. OZNACZANIE

Przygotować spektrofotometr (5.1.) do pomiarów przy długości fali 589,3 nm. Wykalibrować aparat, mierząc intensywność promieniowania roztworów wzorcowych (6.2.). Ustawić optymalną czułość aparatu. Następnie zmierzyć intensywność promieniowania roztworu próbki do analizy (7.). Operację tę powtarzać trzykrotnie.

Wykreślić krzywą wzorcową, nanosząc na osi rzędnych średnią intensywność promieniowania każdego roztworu wzorcowego, a na osi odciętych odpowiadające im stężenia, wyrażone w µg/ml. Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie sodu w roztworze badanym. Obliczyć zawartość sodu w roztworach wzorcowych, uwzględniając ich rozcieńczenie.

9. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość sodu w procentach masowych obliczyć ze wzoru:

$$\text{Na (\%)} = X \times \frac{V_3 \times V_1 \times 10^{-2}}{V_4 \times V_2 \times m}$$

$$\text{Na}_2\text{O (\%)} = \text{Na (\%)} \times 1,348$$

gdzie:

- X – stężenie roztworu próbki odczytane z krzywej wzorcowej, µg/ml
- V₁ – objętość roztworu ekstrakcyjnego, ml
- V₂ – objętość porcji wziętej do pośredniego rozcieńczenia, ml
- V₃ – objętość rozcieńczenia pośredniego, ml
- V₄ – objętość porcji wziętej do rozcieńczenia końcowego (w 100 ml)
- m – masa badanej próbki, g

Rozdział 12

OZNACZANIE CHLORKÓW W NIEOBECNOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH METODĄ MIARECZKOWĄ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania chlorków w nieobecności substancji organicznych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów, które nie zawierają substancji organicznych.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na rozpuszczaniu chlorków w wodzie, wytrąceniu w środowisku kwaśnym nadmiarem mianowanego roztworu azotanu srebra, który odmiareczkuje się roztworem tiocyjanianu amonu w obecności siarczanu amonowo-żelazowego (metoda Volharda).

4. ODCZYNNIKI

Do oznaczeń stosować wodę destylowaną lub zdemineralizowaną nie zawierającą chlorków.

4.1. Nitrobenzen lub eter etylowy

4.2. Kwas azotowy o stężeniu 10 mol/l.

4.3. Roztwór wskaźnika

Rozpuścić w wodzie 40 g siarczanu amonowo-żelazowego $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 24\text{H}_2\text{O}]$ i dopełnić do 1 l.

4.4. Azotan srebra, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l.

4.5. Tiocyjanian amonu, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l.

Związek jest higroskopijny i nie można go suszyć bez ryzyka rozkładu, dlatego zaleca się odważyć około 9 g tiocyjanianu amonu, rozpuścić w wodzie i dopełnić do objętości 1 l. Stężenie roztworu ustalić przez miareczkowanie mianowanym roztworem azotanu srebra o stężeniu 0,1 mol/l.

5. APARATURA

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

5.2. Biurety

5.3. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml.

5.4. Kolba Erlenmeyera o pojemności 250 ml.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz załącznik nr 2 rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu próbki

Umieścić 5 g próbki odważonej z dokładnością do 1 mg w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml i dodać 450 ml wody. Mieszać przez 0,5 godz na wstrząsarce (5.1.), dopełnić do 500 ml wodą, wymieszać i przesączyć do zlewki.

7.2. Oznaczanie

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 300 ml pobrać porcję przesączu zawierającą nie więcej niż 0,150 g chlorków. Jeśli pobrana porcja jest mniejsza niż 50 ml, wówczas objętość należy uzupełnić wodą do 50 ml.

Dodać 5 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu 10 mol/l (4.2.), 20 ml roztworu wskaźnika (4.3.) i dwie krople mianowanego roztworu tiocyjanianu amonu, który odmierza się biuretą ustawioną na zero.

Następnie biuretą dodać mianowanego roztworu azotanu srebra (4.4.) w nadmiarze 2-5 ml. Dodać 5 ml nitrobenzenu lub 5 ml eteru etylowego (4.1.) i dobrze wstrząsnąć. Nadmiar azotanu srebra odmiareczkować mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu o stężeniu 0,1 mol/l (4.5.) do pojawienia się barwy czerwono-brązowej, która utrzymuje się po lekkim potrząśnięciu kolbą.

U w a g a :

Nitrobenzen lub eter etylowy (głównie nitrobenzen) zapobiegają reakcji chlorku srebra z jonami tiocyjanianowymi. W ten sposób uzyskuje się wyraźną zmianę barwy.

7.3. Próba ślepa

W takich samych warunkach przeprowadzić oznaczenie w próbie ślepej i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. Badanie kontrolne

Przed przeprowadzaniem oznaczeń sprawdzić dokładność metody, używając porcji świeżo przygotowanego roztworu chlorku potasu zawierającej 100 mg chlorków.

8. Wyrażanie wyników

Zawartość chlorków, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$Cl (\%) = 0,003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

gdzie:

V_z - objętość mianowanego roztworu azotanu srebra o stężeniu 0,1 mol/l zużyta w oznaczaniu, ml

V_{cz} - objętość mianowanego roztworu azotanu srebra o stężeniu 0,1 mol/l zużyta w próbie ślepej, ml

V_a - objętość mianowanego roztworu tiocyjanianu amonu o stężeniu 0,1 mol/l zużyta w oznaczaniu, ml

V_{ca} - objętość mianowanego roztworu tiocyjanianu amonu o stężeniu 0,1 mol/l zużyta w próbie ślepej, ml

M - masa próbki w pobranej porcji roztworu, g.

Rozdział 13

OZNACZANIE STOPNIA ROZDROBNIENIA NAWOZÓW METODĄ NA SUCHO

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano oznaczanie stopnia rozdrobnienia nawozów metodą na sucho.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów, dla których są podane wymagania dotyczące stopnia rozdrobnienia z użyciem sit o wymiarze oczek 0,630 i 0,160 mm.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na mechanicznym przesiewaniu (przez sita o wymiarze boku oczek kwadratowych 0,160 mm i 0,630 mm) odważonej ilości nawozu oraz obliczeniu w procentach masowych stopnia rozdrobnienia nawozu.

4. APARATURA

4.1. Mechaniczna wstrząsarka do sit

4.2. Sita o wymiarze oczek 0,160 mm i 0,630 mm i średnicy 20 cm oraz wysokości 5 cm.

5. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

Odważyć 50 g nawozu z dokładnością do 0,05 g. Zamontować oba sita i odbieralnik na wstrząsarce (4.1.), sito o większych oczkach umieścić na górze. Badaną próbkę umieścić na górnym sicie. Przesiewać przez 10 min i usunąć nawóz zebrany w odbieralniku. Ponownie uruchomić aparat i po upływie 1 min sprawdzić, czy ilość nawozu zebrana w tym czasie w odbieralniku nie wynosi więcej niż 250 mg. Powtarzać czynności (za każdym razem przez minutę), dotąd aż zebrana ilość nawozu będzie mniejsza niż 250 mg. Zważyć oddzielnie pozostałość nawozu na obu sitach.

6. WYRAŻANIE WYNIKÓW

stopień rozdrobnienia nawozu w procentach, w odniesieniu do sita o wymiarze oczek 0,630 mm wynosi $(50 - M_1) \times 2$

stopień rozdrobnienia nawozu w procentach, w odniesieniu do sita o wymiarze oczek 0,160 mm wynosi $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

gdzie:

M_1 - masa pozostałości na sicie o wymiarze oczek 0,630 mm, g

M_2 - masa pozostałości na sicie o wymiarze oczek 0,160 mm, g

Wyniki obliczeń zaokrąglić do najbliższej liczby całkowitej.

Rozdział 14

OZNACZANIE STOPNIA ROZDROBNIENIA FOSFORYTÓW NATURALNYCH METODĄ NA MOKRO

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania stopnia rozdrobnienia fosforytów naturalnych miękkich.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Fosforyty naturalne miękkie.

3. ZASADA METODY

W przypadku próbek o drobnym uziarnieniu może wystąpić aglomeracja cząstek nawozu utrudniająca przesiewanie na sucho. Z tego powodu stosuje się zazwyczaj przesiewanie na mokro.

4. ODCZYNNIKI

Sześciometafosforan sodu, roztwór o stężeniu 1%.

5. APARATURA

- 5.1. Sita o wymiarach oczek 0,063 mm i 0,125 mm i o średnicy 20 cm oraz wysokości 5 cm; odbieralnik.
- 5.2. Lejek szklany o średnicy 20 cm zamontowany w statywie.
- 5.3. Zlewki o pojemności 250 ml.
- 5.4. Suszarka laboratoryjna

6. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

6.1. Pobieranie próbek

W naczyniu o odpowiedniej pojemności odważyć 50 g badanej próbki z dokładnością do 0,05 g. Następnie do naczynia z próbką wlać tyle wody, aby jej ilość wystarczyła na dokładne wymieszanie próbki z wodą. Obie strony sit przemyć wodą i umieścić sito o oczkach 0,125 mm nad sitem o oczkach 0,063 mm.

6.2. Sposób postępowania

Badaną próbkę przenieść ilościowo na górne sito. Przesiewać przy użyciu małego strumienia wody (można stosować wodę z kranu) do czasu, aż woda przechodząca przez sita będzie czysta. Należy zapewnić taki przepływ wody, aby dolne sito nigdy nie napełniało się wodą. Gdy pozostałość na górnym sicie będzie w przybliżeniu stała, sito należy zdjąć i umieścić je na odbieralniku. Następnie kontynuować przesiewanie na mokro przez dolne sito do czasu, aż przechodząca przez nie woda będzie czysta.

Ponownie umieścić sito o oczkach 0,125 mm nad sitem o oczkach 0,063 mm. Jeżeli zostanie jakikolwiek osad w odbieralniku, przenieść go na górne sito i ponownie rozpocząć przesiewanie pod małym strumieniem wody tak, aż ponownie stanie się ona czysta.

Następnie przy użyciu lejka przenieść ilościowo pozostałość na każdym z sit do odpowiednich zlewek. Z każdej pozostałości sporządzić zawiesinę przez napełnienie zlewek wodą. Zostawić do odstania na około 1 min, a następnie zdekantować jak największą ilość wody.

Zlewki umieścić w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 150°C i suszyć przez 2 godz. Po tym czasie zlewki schłodzić, zważyć, usunąć zawartość z każdej za pomocą szczoteczki (pędzelka) i ponownie zważyć. Różnica mas określa wielkość odpowiedniej frakcji badanego nawozu.

7. WYRAŻANIE WYNIKÓW

stopień rozdrobnienia nawozu w procentach, w odniesieniu do sita o wymiarze oczek 0,125 mm wynosi $(50 - M_1) \times 2$

stopień rozdrobnienia nawozu w procentach, w odniesieniu do sita o wymiarze oczek 0,063 mm wynosi $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

gdzie:

M_1 - masa pozostałości na sicie o wymiarze oczek 0,125 mm, g

M_2 - masa pozostałości na sicie o wymiarze oczek 0,063 mm, g

Wyniki obliczeń zaokrąglić do najbliższej liczby całkowitej.

8. UWAGI

Jeśli po przesiewaniu zaobserwuje się grudki, wówczas oznaczanie należy przeprowadzić ponownie w następujący sposób:

Do kolby o pojemności 1 l zawierającej 500 ml roztworu sześciometafosforanu sodu powoli wprowadzić 50 g próbki, ciągle mieszając. Kolbę zamknąć korkiem i energicznie wstrząsać ręcznie tak, aby rozbić grudki. Przenieść całą zawiesinę na górne sito i dokładnie przemyć kolbę. Kontynuować oznaczanie, jak opisano w (6.2.).

**METODY BADANIA MIKROELEMENTÓW
BORU (B), KOBALTU (Co), MIEDZI (Cu), ŻELAZA (Fe), MANGANU (Mn),
MOLIBDENU (Mo) I CYNKU (Zn) PRZY ZAWARTOŚCI DO 10%**

Spis treści

- Rozdział 1 Ekstrakcja całkowitej zawartości mikroelementów
- Rozdział 2 Ekstrakcja mikroelementów rozpuszczalnych w wodzie
- Rozdział 3 Usuwanie związków organicznych z ekstraktów nawozowych
- Rozdział 4 Oznaczanie mikroelementów w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (procedura ogólna)
- Rozdział 5 Oznaczanie boru w ekstraktach nawozowych metodą spektrofotometryczną z użyciem azometyny-H
- Rozdział 6 Oznaczanie kobaltu w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej
- Rozdział 7 Oznaczanie miedzi w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej
- Rozdział 8 Oznaczanie żelaza w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej
- Rozdział 9 Oznaczanie manganu w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej
- Rozdział 10 Oznaczanie molibdenu w ekstraktach nawozowych metodą spektrofotometryczną z tiocyjanianem amonu
- Rozdział 11 Oznaczanie cynku w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej

Rozdział 1

EKSTRAKCYJA CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI MIKROELEMENTÓW

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę ekstrakcji całkowitej zawartości następujących mikroelementów: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Celem jest przeprowadzanie minimalnej liczby ekstrakcji, wykorzystując tam, gdzie to możliwe, ten sam ekstrakt do określenia całkowitej zawartości każdego z wymienionych mikroelementów.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów zamieszczonych w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu zawierających jeden lub kilka następujących mikroelementów: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Stosuje się ją do każdego mikroelementu, którego deklarowana zawartość jest mniejsza lub równa 10%.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na rozpuszczeniu badanej próbki we wrzącym rozcieńczonym roztworze kwasu chlorowodorowego.

Uwaga: Ekstrakcja ta jest procesem empirycznym i może, lecz nie musi, być ilościowa. Zależy od własności produktu lub innych składników nawozowych. W przypadku niektórych tlenków manganu, wyekstrahowana ilość tego pierwiastka może być znacznie niższa niż całkowita zawartość jego w nawozie. Na producentach nawozów spoczywa odpowiedzialność, że zadeklarowana zawartość rzeczywiście odpowiada wyekstrahowanej ilości w warunkach właściwych dla metody.

4. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

4.1. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór rozcieńczony około 6 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18$ g/ml) z 1 objętością wody.

4.2. Amoniak, roztwór stężony ($d = 0,9$ g/ml).

5. APARATURA

5.1. Elektryczna płytka grzejna umożliwiająca regulację temperatury.

Uwaga: Gdy w ekstrakcie ma być oznaczana zawartość boru, nie używać szkła borokrzemowego. Ponieważ metoda wymaga gotowania zaleca się stosowanie naczyń teflonowych lub kwarcowych. Jeżeli naczynia szklane były myte detergentami zawierającymi borany, należy je dokładnie wypłukać wodą destylowaną.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz załącznik nr 2 rozdz.1

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbką do badań

Ze średniej próbki laboratoryjnej odważyć z dokładnością do 0,001 g od 2 g do 10 g badanego nawozu w zależności od deklarowanej zawartości mikroelementu w produkcie. Poniższą tabelę należy stosować do określenia końcowego stężenia roztworu do badań, w którym stężenie oznaczanego pierwiastka mieści się w zakresie pomiarowym podanym dla danej metody:

Deklarowana zawartość mikroelementu w nawozie [%]	< 0,01	0,01 < 5	≥ 5 - 10
Masa próbki [g]	10	5	2
Masa mikroelementu w próbce [mg]	1	0,5-250	100-200
Objętość ekstraktu [ml]	250	500	500
Stężenie mikroelementu w ekstrakcie [mg/l]	4	1-500	200-400

Umieścić próbkę w zlewce o pojemności 250 ml.

7.2. Przygotowanie roztworu badanej próbki

Jeśli to konieczne, zwilżyć odważkę niewielką ilością wody, dodać ostrożnie małymi porcjami rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1.) po 10 ml na gram nawozu, następnie dodać około 50 ml wody. Przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i wymieszać. Zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia na płytce grzejnej (5.1.) i gotować przez 30 min. Pozostawić do ochłodzenia, od czasu do czasu mieszając. Następnie przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml lub 500 ml (patrz tabela). Uzupelnąć do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Przesączyć przez suchy sącdek do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesącza. Ekstrakt powinien być klarowny. Zaleca się niezwłoczne przeprowadzanie oznaczania w porcjach klarownego przesącza, jeśli naczyń nie można zamknąć korkiem.

U w a g a: W ekstraktach do oznaczania zawartości boru doprowadzić pH do wartości 4-6, używając stężonego roztworu amoniaku (4.2.).

8. OZNACZANIE

Oznaczanie każdego mikroelementu należy przeprowadzać w odpowiedniej porcji roztworu do badań, zależnej od metody oznaczania.

Jeśli to konieczne, usunąć organiczne substancje chelatujące lub kompleksujące z porcji ekstraktu do oznaczania, stosując metodę wg rozdz. 3. W przypadku oznaczania metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej, postępowanie takie może nie być konieczne.

Rozdział 2

EKSTRAKCJA MIKROELEMENTÓW ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę ekstrakcji następujących mikroelementów rozpuszczalnych w wodzie: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Celem jest przeprowadzenie jak najmniejszej liczby ekstrakcji z wykorzystaniem tam, gdzie to możliwe, tego samego ekstraktu do oznaczenia zawartości każdego z wymienionych wyżej mikroelementów.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów zamieszczonych w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu, zawierających jeden lub kilka następujących mikroelementów: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Stosuje się ją do każdego mikroelementu, którego deklarowana zawartość jest mniejsza lub równa 10%.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na ekstrakcji mikroelementów przez wytrząsanie nawozu w wodzie o temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Uwaga: Ekstrakcja ta jest procesem empirycznym i może, lecz nie musi, być ilościowa.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór o stężeniu około 6 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z 1 objętością wody.

5. APARATURA

5.1. Aparat rotacyjny o częstotliwości 35-40 obrotów/min.

5.2. Pehametr

Uwaga: Gdy w ekstrakcie ma być oznaczana zawartość boru, nie należy używać naczyń ze szkła borokrzemowego. Do tej ekstrakcji zaleca się używać naczyń z teflonu lub kwarcu.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz załącznik nr 2 rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka do badań

Ze średniej próbki laboratoryjnej odważyć z dokładnością do 0,001 g od 2 g do 10 g badanego nawozu w zależności od deklarowanej zawartości mikroelementu w produkcie. Poniższą tabelę należy stosować do określenia końcowego stężenia roztworu do badań,

w którym stężenie oznaczanego pierwiastka mieści się w zakresie pomiarowym podanym dla każdej metody:

Deklarowana zawartość mikroelementu w nawozie [%]	< 0,01	0,01 < 5	≥ 5 - 10
Masa próbki [g]	10	5	2
Masa mikroelementu w próbce [mg]	1	0,5-250	100-200
Objętość ekstraktu [ml]	250	500	500
Stężenie mikroelementu w ekstrakcie [mg/l]	4	1-500	200-400

Umieścić próbkę w kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml lub 500 ml zgodnie z tabelą.

7.2. Przygotowanie ekstraktu

Dodać około 200 ml wody do kolby o pojemności 250 ml lub 400 ml wody do kolby o pojemności 500 ml.

Kolbę dobrze zakorkować i mocno wstrząsać ręcznie, aby zdyspergować próbkę. Następnie umieścić kolbę w aparacie rotacyjnym i wytrząsać przez 30 min. Zawartość kolby dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

7.3. Przygotowanie roztworu do badań

Otrzymany ekstrakt przesączyć niezwłocznie do czystej, suchej kolby i kolbę zamknąć korkiem. Przeprowadzić oznaczenie natychmiast po przesączeniu.

Uwaga: Jeśli przesącz stopniowo mętnieje, należy przeprowadzić ponownie ekstrakcję postępując zgodnie z (7.1.) i (7.2.) i stosując kolbę o pojemności V_e . Otrzymany ekstrakt przesączyć do kolby pomiarowej o pojemności W , która była uprzednio wysuszona i do której wprowadzono 5,00 ml rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1.). Przerwać sączenie w momencie, gdy poziom cieczy dojdzie do kreski. Dokładnie wymieszać.

W tym przypadku objętość V obliczyć ze wzoru:

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

Rozcieńczenia przy wyrażaniu wyników zależą od wartości V .

8. OZNACZANIE

Oznaczanie każdego mikroelementu przeprowadzić w odpowiedniej porcji roztworu do badań, zależnej od metody oznaczania danego pierwiastka.

Jeśli to konieczne, usunąć organiczne substancje chelatujące lub kompleksujące z porcji roztworu do badań, stosując metodę wg rozdz. 3. W przypadku oznaczania metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej, takie postępowanie może nie być konieczne.

Rozdział 3

USUWANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z EKSTRAKTÓW NAWOZOWYCH

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę usuwania związków organicznych z ekstraktów nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się w analizach próbek nawozów ekstrahowanych metodami wg rozdz.1 i 2, dla których załącznik do ustawy o nawozach i nawożeniu wymaga deklarowania całkowitej i/lub rozpuszczalnej w wodzie zawartości mikroelementów.

Uwaga: Obecność niewielkich ilości substancji organicznych nie wpływa na oznaczanie metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

3. ZASADA METODY

Związki organiczne zawarte w porcji ekstraktu do oznaczania utlenia się za pomocą nadtlenu wodoru.

4. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

4.1. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór około 0,5 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego ($d=1,18$ g/ml) z 20 objętościami wody.

4.2. Nadtlenek wodoru, roztwór 30% ($d = 1,11$ g/ml), nie zawierający mikroelementów.

5. APARATURA

5.1. Elektryczna płytka grzejna z regulacją temperatury.

6. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

Pobrać 25 ml ekstraktu otrzymanego metodą wg rozdz.1 lub 2 i umieścić w zlewce o pojemności 100 ml. W przypadku metody wg rozdz. 2, dodać 5 ml rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1.).

Następnie dodać 5 ml roztworu nadtlenu wodoru (4.2.). Przykryć szkiełkiem zegarkowym. Zostawić w temperaturze pokojowej na około 1 godz, aby nastąpiło utlenienie związków organicznych, następnie stopniowo doprowadzić do wrzenia i gotować 30 min. Jeśli to konieczne po ochłodzeniu, dodać kolejne 5 ml roztworu nadtlenu wodoru, po czym ponownie zagotować w celu usunięcia jego nadmiaru. Zawartość zlewki pozostawić do ochłodzenia, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml, uzupełnić do kreski i, jeśli to konieczne, przesączyć.

Rozcieńczenie to należy uwzględnić przy pobieraniu porcji roztworu do oznaczania i obliczaniu procentowej zawartości mikroelementu w nawozie.

Rozdział 4

OZNACZANIE MIKROELEMENTÓW W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

(PROCEDURA OGÓLNA)

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano procedurę ogólną oznaczania zawartości niektórych mikroelementów w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych wg rozdz.1 i 2, dla których załącznik do ustawy o nawozach i nawożeniu wymaga deklarowania zawartości całkowitego lub rozpuszczalnego w wodzie mikroelementu.

Przystosowanie tej procedury do różnych mikroelementów jest podane szczegółowo w metodach określonych oddzielnie dla każdego pierwiastka.

Uwaga: W większości przypadków obecność małych ilości substancji organicznych nie ma wpływu na oznaczanie metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

3. ZASADA METODY

Po poddaniu ekstraktu obróbce w celu zredukowania wpływu lub usunięcia zakłócających związków chemicznych ekstrakt rozcieńcza się tak, aby jego stężenie było w optymalnym zakresie pomiarowym spektrofotometru przy długości fali charakterystycznej dla oznaczanego mikroelementu.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór o stężeniu około 6 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z 1 objętością wody.

4.2. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego ($d=1,18 \text{ g/ml}$) z 20 objętościami wody.

4.3. Sól lantanu, roztwór zawierający 10 g La w 1 l.

Odczynnik ten używany do oznaczeń kobaltu, żelaza, manganu i cynku można otrzymać dwoma sposobami:

a) z tlenku lantanu rozpuszczonego w kwasie chlorowodorowym (4.1.).

Umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 1 litra 11,73 g tlenku lantanu (La_2O_3), dodać 150 ml wody i 120 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.). Zostawić do rozpuszczenia, a następnie dopełnić wodą do 1 l i dokładnie wymieszać. Roztwór ten ma stężenie około 0,5 mol/l soli lantanu w kwasie chlorowodorowym.

b) z roztworów chlorku, siarczanu lub azotanu lantanu.

Rozpuścić 26,7 g siedmiowodnego chlorku lantanu ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) lub 31,2 g sześciowodnego azotanu lantanu ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) lub 26,2 g dziewięciowodnego siarczanu lantanu ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) w 150 ml wody, następnie dodać 85 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.). Zostawić do rozpuszczenia, a następnie dopełnić do 1 l wodą i dokładnie wymieszać.

4.4. **Roztwory wzorcowe**

Sposób przygotowania znajduje się w opisie metody oznaczania każdego mikroelementu.

5. **APARATURA**

5.1. **Spektrofotometr absorpcji atomowej** wyposażony w źródła emitujące promieniowanie charakterystyczne dla mikroelementów, które mają być oznaczane. Analityk powinien przestrzegać instrukcji producenta i być zaznajomiony z aparatem. Aparat powinien umożliwiać korekcję tła, tak aby można ją było stosować, jeśli zajdzie potrzeba (Co i Zn). Stosowane gazy to powietrze i acetylen.

6. **PRZYGOTOWANIE ROZTWORU BADANEGO**

6.1. **Przygotowanie roztworów ekstraktów mikroelementów**, które mają być oznaczane. Patrz metoda wg rozdz. 1 i/lub 2 i, jeśli to konieczne, wg rozdz. 3.

6.2. **Obróbka roztworu badanego**

Porcję ekstraktu, który otrzymano metodą wg rozdz. 1, 2 lub 3, rozcieńczyć wodą i/lub kwasem chlorowodorowym (4.1.) lub (4.2.) tak, aby otrzymać w końcowym roztworze do oznaczania stężenie mikroelementu, odpowiednie do stosowanego zakresu kalibracyjnego i stężenie kwasu chlorowodorowego co najmniej 0,5 mol/l i nie wyższe niż 2,5 mol/l. Ta operacja może wymagać jednego lub więcej kolejnych rozcieńczeń.

Pobrać porcję roztworu końcowego otrzymanego przez rozcieńczenie ekstraktu o objętości (a) w ml, i przenieść do kolby pomiarowej, o pojemności 100 ml. Przy oznaczaniu zawartości kobaltu, żelaza, manganu lub cynku dodać 10 ml roztworu soli lantanu (4.3.). Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać. Jest to końcowy roztwór do pomiaru. (D) jest współczynnikiem rozcieńczenia wg (6.2.).

7. **SPOSÓB POSTĘPOWANIA**

7.1. **Przygotowanie roztworu próby ślepej**

Przygotować roztwór próby ślepej, powtarzając całą procedurę od etapu ekstrakcji, pomijając jedynie dodatek badanej próbki.

7.2. **Przygotowanie roztworów wzorcowych**

Z roboczego roztworu wzorcowego otrzymanego metodą, podaną dla każdego mikroelementu, przygotować w kolbach pomiarowych o pojemności 100 ml serię co najmniej pięciu roztworów wzorcowych o rosnącym stężeniu, w optymalnym zakresie pomiarowym spektrofotometru. Jeśli to konieczne, dostosować stężenie kwasu chlorowodorowego, tak aby było jak najbliższe stężeniu rozcieńczonego roztworu badanego (6.2.).

Przy oznaczaniu kobaltu, żelaza, manganu lub cynku dodać 10 ml tego samego roztworu soli lantanu (4.3.), jaki użyto w (6.2.). Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

7.3. Oznaczanie

Przygotować spektrofotometr (5.1.) do oznaczania i nastawić na długość fali odpowiednią dla danej metody i oznaczanego mikroelementu. Zasysać kolejno: roztwory wzorcowe (7.2.), roztwór badany (6.2.) i roztwór próby ślepej (7.1.), za każdym razem zapisując wynik i przepłukując aparat wodą destylowaną pomiędzy kolejnymi zassaniami.

Sporządzić krzywą wzorcową, zaznaczając na osi rzędnych wartości absorbancji odczytane ze spektrofotometru dla każdego roztworu wzorcowego (7.2.), a na osi odciętych odpowiadające im stężenia mikroelementu, wyrażone w µg/ml.

Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie danego mikroelementu (x_s) w roztworze badanym (6.2) i stężenie (x_b) w roztworze próby ślepej (7.1.), w µg/ml.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość procentową mikroelementu (E) w nawozie obliczyć ze wzoru:

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

lub jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3:

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

gdzie:

x_s - stężenie mikroelementu w roztworze badanym (6.2.), µg/ml

x_b - stężenie mikroelementu w roztworze próby ślepej (7.1.), µg/ml

V - objętość ekstraktu, ml

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D:

Jeśli (a_1), (a_2), (a_3) ... (a_i) i (a) są kolejnymi porcjami ekstraktu, natomiast (v_1), (v_2), (v_3) ... (v_i) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D będzie wynosił:

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

Rozdział 5

OZNACZANIE BORU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ Z UŻYCIEM AZOMETYNY-H

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania boru w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu wymagane jest deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie boru.

3. ZASADA METODY

W roztworze azometyny-H jony boranowe tworzą żółty kompleks, którego stężenie oznacza się spektrofotometrycznie przy długości fali 410 nm. Jony zakłócające są maskowane roztworem wersenianu dwusodowego (EDTA).

4. ODCZYNNIKI

4.1. Roztwór buforowy EDTA

Do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml zawierającej 300 ml wody wprowadzić:

- 75 g octanu amonu ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$)
- 10 g wersenianu dwusodowego (EDTA)
- 40 ml kwasu octowego (CH_3COOH), ($d = 1,05 \text{ g/ml}$)

Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać; pH roztworu powinno wynosić $4,8 \pm 0,1$.

4.2. Roztwór azometyny-H

Do kolby pomiarowej o pojemności 200 ml wprowadzić:

- 10 ml roztworu buforowego (4.1.)
- 400 mg azometyny-H ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NNaO}_8\text{S}_2$)
- 2 g kwasu askorbinowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)

Dopełnić do kreski i dokładnie wymieszać. Nie przygotowywać zbyt dużej ilości tego odczynnika, ponieważ jest on trwały tylko kilka dni.

4.3. Roztwory wzorcowe boru

4.3.1. Roztwór podstawowy boru (100 $\mu\text{g/ml}$)

Rozpuścić 0,5719 g kwasu borowego (H_3BO_3) w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Przenieść do butelki z tworzywa sztucznego i przechowywać w lodówce.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych boru.

4.3.2. Roztwór roboczy boru (10 µg/ml)

Umieścić 50 ml roztworu podstawowego (4.3.1.) w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometr o zakresie obejmującym długość fali 410 nm z kuwetami o grubości warstwy pochłaniającej 10 mm.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY**6.1. Przygotowanie ekstraktu boru**

Patrz metody wg rozdz. 1 i/lub 2 oraz, jeśli to konieczne, wg rozdz. 3.

6.2. Przygotowanie roztworu badanego

Rozcieńczyć roztwór boru (6.1.) w taki sposób, aby otrzymać stężenie od 0,5 do 2,5 µg/ml boru. Mogą być konieczne dwa kolejne rozcieńczenia. Współczynnik rozcieńczenia oznaczyć jako D.

6.3. Przygotowanie roztworu korygującego

Jeśli badany roztwór (6.2.) jest zabarwiony, przygotować roztwór korygujący: do kolby z tworzywa sztucznego przenieść 5 ml roztworu badanego (6.2.), 5 ml roztworu buforowego EDTA (4.1.), 5 ml wody i dokładnie wymieszać.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA**7.1. Przygotowanie roztworu próby ślepej**

Przygotować roztwór próby ślepej, powtarzając całą procedurę od etapu ekstrakcji, pomijając jedynie dodatek badanej próbki.

7.2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść 0, 5, 10, 15, 20 i 25 ml roboczego roztworu wzorcowego (4.3.2.), dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Roztwory te zawierają od 0 do 2,5 µg/ml boru.

7.3. Wywoływanie barwy

Przenieść po 5 ml roztworów wzorcowych (7.2.), roztworu badanego (6.2.) i roztworu próby ślepej (7.1.) do kolb z tworzywa sztucznego. Dodać 5 ml roztworu buforowego EDTA (4.1.), 5 ml roztworu azometyny-H (4.2.), dokładnie wymieszać i zostawić w ciemnym miejscu na 2,5-3 godz do pojawienia się i utrwalenia barwy.

7.4. Oznaczanie

Zmierzyć absorbancję roztworów otrzymanych wg (7.3.) i, jeśli trzeba, roztworu korygującego (6.3.) przy długości fali 410 nm, stosując jako odnośnik wodę. Przed każdym nowym pomiarem przemyć kuwetę wodą.

Wykreślić krzywą wzorcową w układzie: stężenia roztworów wzorcowych (7.2.) na osi odciętych, i odpowiadające im absorbancje na osi rzędnych.

Odczytać z krzywej wzorcowej stężenie boru w roztworze próby ślepej (7.1.), stężenie boru w roztworze badanym (6.2.) i, jeśli roztwór badany jest zabarwiony, skorygować jego stężenie.

Aby obliczyć stężenie skorygowane, należy odjąć absorbancję roztworu korygującego (6.3.) od absorbancji roztworu badanego (6.2.). Zapisać stężenie roztworu badanego (6.2.) ze skorygowaniem lub bez jako (x_s) i roztworu próby ślepej jako (x_b).

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość procentową boru w nawozie obliczyć ze wzoru:

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

lub jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3 :

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

gdzie:

x_s - zawartość boru w roztworze badanym (6.2.), ze skorygowaniem lub bez, $\mu\text{g/ml}$

x_b - zawartość boru w roztworze próby ślepej, $\mu\text{g/ml}$

V - objętość ekstraktu, ml

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a_1) i (a_2) są kolejnymi porcjami ekstraktu, natomiast (v_1) i (v_2) są objętościami odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia wyraża się następująco :

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

Rozdział 6

OZNACZANIE KOBALTU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania kobaltu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych wg rozdz.1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest wymagane deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie kobaltu .

3. ZASADA METODY

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów oznacza się zawartość kobaltu metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 6 mol/l.

Patrz metoda wg rozdz.4 (4.1.).

4.2. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 0,5 mol/l.

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.2.).

4.3. Sól lantanu, roztwór zawierający 10 g La w 1 l.

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.3.).

4.4. Roztwory wzorcowe kobaltu

4.4.1. *Podstawowy roztwór kobaltu (1000 µg/ml)*

W zlewce o pojemności 250 ml odważyć z dokładnością do 0,1 mg, 1 g kobaltu, dodać 25 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.) i ogrzewać na płytce grzejnej, aż kobalt całkowicie się rozpuści. Po schłodzeniu przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych kobaltu.

4.4.2. *Roztwór roboczy kobaltu (100 µg/ml)*

Umieścić 10 ml podstawowego roztworu kobaltu (4.4.1.) w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometr absorpcji atomowej: patrz metoda wg rozdz. 4 (5.1.). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystyczne dla kobaltu (240,7 nm).

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1. Roztwór ekstraktu kobaltu

Patrz metody wg rozdz.1 i/lub 2 lub, jeśli to konieczne, 3.

6.2. Przygotowanie roztworu do badań

Patrz metoda wg rozdz. 4 (6.2.). Roztwór badany powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu (4.3.).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.1.). Roztwór próby ślepej powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu użytego w (6.2.).

7.2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.2.).

Do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2.). Jeśli to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego, tak aby było jak najbliższe stężeniu roztworu badanego. Do każdej kolby dodać 10 ml roztworu soli lantanu (6.2.). Dopełnić do objętości 100 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać. Tak przygotowane roztwory zawierają odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 µg/ml kobaltu.

7.3. Oznaczanie

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.3.). Przygotować spektrofotometr (5.1.) do pomiaru przy długości fali 240,7 nm.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Patrz metoda wg rozdz. 4 (8).

Procentową zawartość kobaltu w nawozie obliczyć ze wzoru :

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

lub jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3:

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

gdzie:

x_s - stężenie kobaltu w roztworze badanym (6.2.), µg/ml

x_b - stężenie kobaltu w roztworze próby ślepej (7.1), µg/ml

V - objętość ekstraktu, ml

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D : jeśli (a_1) , (a_2) , (a_3) ... (a_i) i (a) są porcjami ekstraktu, natomiast (v_1) , (v_2) , (v_3) ... (v_i) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczania D wyraża się następująco:

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

Rozdział 7

OZNACZANIE MIEDZI W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania miedzi w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest wymagane deklarowanie zawartości całkowitej i/lub rozpuszczalnej w wodzie miedzi.

3. ZASADA METODY

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów oznacza się zawartość miedzi metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 6 mol/l.

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.1.).

4.2. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l.

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.2.).

4.3. Nadtlenek wodoru (H_2O_2), roztwór o stężeniu 30% ($d = 1,11$ g/ml), wolny od mikroelementów.

4.4. Roztwory wzorcowe miedzi

4.4.1. Podstawowy roztwór miedzi (1000 $\mu\text{g/ml}$)

W zlewce o pojemności 250 ml odważyć 1 g miedzi, z dokładnością do 0,1 mg, dodać 25 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.), 5 ml roztworu nadtlenu wodoru (4.3.) i ogrzewać na płytce grzejnej, aż miedź całkowicie się rozpuści. Przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych miedzi.

4.4.2. Roboczy roztwór miedzi (100 $\mu\text{g/ml}$)

Umieścić 20 ml roztworu podstawowego (4.4.1.) w kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometr absorpcji atomowej odpowiednio wyposażony; patrz metoda wg rozdz. 4 (5.1.). Aparat powinien być zaopatrzony w źródło promieniowania charakterystyczne dla miedzi (324,8 nm).

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1. Roztwór ekstraktu miedzi

Patrz metody wg rozdz. 1 i/lub 2 lub, jeśli konieczne, 3.

6.2. Przygotowanie roztworu badanego

Patrz metoda wg rozdz. 4 (6.2.).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.1.).

7.2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.2.).

Do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2.). Jeśli to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego do takiego, aby było jak najbliższe stężeniu roztworu badanego (6.2.). Dopełnić do 100 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

Tak otrzymane roztwory zawierają odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 µg/ml miedzi.

7.3. Oznaczanie

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.3.). Przygotować spektrofotometr (5.1.) do pomiaru przy długości fali 324,8 nm.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Patrz metoda wg rozdz. 4 (8).

Procentową zawartość miedzi w nawozie obliczyć ze wzoru:

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

lub jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3 :

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

gdzie:

x_s - stężenie miedzi w roztworze badanym (6.2.), µg/ml

x_b - stężenie miedzi w roztworze próby ślepej (7.1.), µg/ml

V - objętość ekstraktu, ml

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D : jeśli (a_1) , (a_2) , (a_3) ... (a_i) i (a) są porcjami ekstraktu, natomiast (v_1) , (v_2) , (v_3) ... (v_i) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się następująco:

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

Rozdział 8

OZNACZANIE ŻELAZA W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania żelaza w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest wymagane deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie żelaza.

3. ZASADA METODY

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktu zawartość żelaza oznacza się metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 6 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.1.).

4.2. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.2.).

4.3. Nadtlenek wodoru (H_2O_2), roztwór o stężeniu 30 % ($d = 1,11$ g/ml), wolny od mikroelementów.

4.4. Sól lantanu, roztwór zawierający 10 g La w 1 l.

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.3.).

4.5. Roztwory wzorcowe żelaza

4.5.1. Podstawowy roztwór żelaza (1000 $\mu\text{g/l}$)

W zlewce o pojemności 500 ml odważyć, z dokładnością do 0,1 mg, 1 g czystego drutu żelaznego, dodać 200 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.) i 15 ml roztworu nadtlenu wodoru (4.3.). Ogrzewać na płytce grzejnej, aż żelazo całkowicie się rozpuści. Po wystygnięciu przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych żelaza.

4.5.2. Roboczy roztwór żelaza (100 $\mu\text{g/ml}$)

Umieścić 20 ml roztworu podstawowego (4.5.1.) w kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego (4.2.) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

- 5.1. **Spektrofotometr absorpcji atomowej:** patrz metoda wg rozdz. 4 (5.1.). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystyczne dla żelaza emitujące promieniowanie o długości fali 248,3 nm.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1. Roztwór ekstraktu żelaza

Patrz metody wg rozdz. 1 i/lub 2 lub, jeśli to konieczne, 3.

6.2. Przygotowanie roztworu badanego

Patrz metoda wg rozdz. 4 (6.2.). Roztwór badany powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu (4.4.).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.1.). Roztwór badany powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu użytego w (6.2.).

7.2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.2.).

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio 0, 2, 4, 6, 8 i 10 ml roztworu roboczego (4.5.2.). Jeśli to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego, tak aby było jak najbliższe stężeniu roztworu badanego. Do każdej z kolb dodać 10 ml roztworu soli lantanu (6.2.). Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

Tak otrzymane roztwory zawierają odpowiednio: 0, 2, 4, 6, 8 i 10 µg/ml żelaza.

7.3. Oznaczanie

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.3.). Przygotować spektrofotometr (5.1.) do pomiaru przy długości fali 248,3 nm.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Patrz metoda wg rozdz. 4 (8).

Procentową zawartość żelaza w nawozie obliczyć ze wzoru :

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

lub jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3:

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

gdzie:

x_s - stężenie żelaza w roztworze badanym (6.2.), µg/ml

x_b - stężenie żelaza w roztworze próby ślepej (7.1.), µg/ml

V - objętość ekstraktu, ml

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D : jeśli (a_1) , (a_2) , (a_3) ... (a_i) i (a) są porcjami ekstraktu, natomiast (v_1) , (v_2) , (v_3) ... (v_i) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczania D wyraża się następująco:

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

Rozdział 9

OZNACZANIE MANGANU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania manganu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest wymagane deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie manganu.

3. ZASADA METODY

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów zawartość manganu oznacza się metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 6 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.1.).

4.2. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.2.).

4.3. Sól lantanu, roztwór zawierający 10 g La w 1l.

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.3.).

4.4. Roztwory wzorcowe manganu

4.4.1. Podstawowy roztwór manganu (1000 µg/ml)

W zlewce o pojemności 250 ml odważyć, z dokładnością do 0,1 mg, 1 g manganu, dodać 25 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.). Ogrzewać na płytce grzejnej, aż mangan się całkowicie rozpuści. Po ostudzeniu przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych manganu.

4.4.2. Roboczy roztwór manganu (100 µg/ml)

W kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml rozcieńczyć 20 ml roztworu podstawowego (4.4.1.) roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometr absorpcji atomowej; patrz metoda wg rozdz. 4 (5.1.). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystyczne dla manganu (279,6 nm).

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1. Roztwór ekstraktu manganu

Patrz metody wg rozdz. 1 i/lub 2 i, jeśli to konieczne, 3.

6.2. Przygotowanie roztworu badanego

Patrz metoda wg rozdz. 4 (6.2.). Roztwór badany powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu (4.3.).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.1.). Roztwór próby ślepej powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu (6.2.).

7.2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.2.).

Do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2.). Tam, gdzie to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego, tak aby było jak najbliższe stężeniu roztworu badanego. Do każdej kolby dodać 10 ml roztworu soli lantanu (6.2.). Dopełnić do 100 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

Tak otrzymane roztwory zawierają odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 μg /ml manganu.

7.3. Oznaczanie

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.3.). Przygotować spektrofotometr (5.1.) do pomiarów przy długości fali 279,6 nm.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Patrz metoda wg rozdz. 4 (8).

Procentową zawartość manganu w nawozie obliczyć ze wzoru:

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

lub jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3:

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

gdzie:

- x_s - stężenie manganu w roztworze badanym (6.2.), $\mu\text{g}/\text{ml}$
- x_b - stężenie manganu w roztworze próby ślepej (7.1.), $\mu\text{g}/\text{ml}$
- V - objętość ekstraktu, ml
- D - współczynnik rozcieńczenia
- M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D : jeśli (a_1) , (a_2) , (a_3) ... (a_i) i (a) są porcjami ekstraktu, natomiast (v_1) , (v_2) , (v_3) ... (v_i) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczania D wyraża się następująco:

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

Rozdział 10

OZNACZANIE MOLIBDENU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ Z TIOCYJANIANEM AMONU

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania molibdenu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest wymagane deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie molibdenu.

3. ZASADA METODY

Molibden (V) w środowisku kwaśnym tworzy z jonami SCN^- związek kompleksowy o wzorze $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^-$. Związek ten jest następnie ekstrahowany octanem n-butyłu, przy czym jony przeszkadzające, np. żelaza, pozostają w fazie wodnej. Absorbancję żółtopomarańczowego ekstraktu mierzy się przy długości fali 470 nm.

4. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

4.1. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór o stężeniu około 6 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z 1 objętością wody.

4.2. Roztwór miedzi (70 mg/l) w 1,5 mol/l roztworze kwasu chlorowodorowego.

Odważyć 275 mg siarczanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) z dokładnością do 0,1 mg i rozpuścić w 250 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.) w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.3. Roztwór kwasu L-askorbinowego (50 g/l)

Rozpuścić 50 g kwasu L-askorbinowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą, dokładnie wymieszać. Przygotowany roztwór przechowywać w lodówce.

4.4. Octan n-butyłu

4.5. Roztwór tiocyjanianu amonu, o stężeniu 0,2 mol/l.

Rozpuścić 15,224 g tiocyjanianu amonu (NH_4SCN) w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Przygotowany roztwór przechowywać w butelce z ciemnego szkła.

4.6. Roztwór chlorku cynawego (50 g/l) w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/l.

Roztwór powinien być całkiem klarowny i przygotowany tuż przed użyciem. Należy użyć bardzo czystego chlorku cynawego, w przeciwnym razie roztwór nie będzie klarowny.

W kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuścić 5 g chlorku cynawego ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) w 35 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.). Dodać 10 ml roztworu miedzi (4.2.). Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.7. Roztwory wzorcowe molibdenu

4.7.1. Roztwór podstawowy molibdenu (500 µg/ml)

0,920 g molibdenianu amonu $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O}]$ odważonego z dokładnością do 0,1 mg rozpuścić w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml, w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.). Dopełnić do kreski tym samym roztworem i dokładnie wymieszać.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych molibdenu.

4.7.2. Roztwór pośredni molibdenu (25 µg/ml)

Umieścić 25 ml roztworu podstawowego (4.7.1.) w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.) i dokładnie wymieszać.

4.7.3. Roztwór roboczy molibdenu (2,5 µg/ml)

Umieścić 10 ml roztworu pośredniego (4.7.2.) w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometr nastawiony na długość fali 470 nm z kuwetami o grubości warstwy pochłaniającej 20 mm.

5.2. Rozdzielacze o pojemności 200 ml lub 250 ml.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1. Roztwór ekstraktu molibdenu

Przygotować wg rozdz. 1 i/lub 2 oraz, jeśli to konieczne, wg rozdz. 3.

6.2. Przygotowanie roztworu do badań

Rozcieńczyć porcję ekstraktu (6.1.) roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.), tak aby uzyskać odpowiednie stężenie molibdenu. Współczynnik rozcieńczenia oznaczyć jako D.

Wziąć odpowiednią porcję (a) roztworu ekstraktu zawierającą od 1 do 12 µg molibdenu i umieścić w rozdzielaczu (5.2.). Dopełnić do 50 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Przygotować roztwór próby ślepej, powtarzając cały tok postępowania od etapu ekstrakcji, z pominięciem badanej próbki nawozu.

7.2. Przygotowanie serii roztworów wzorcowych

Przygotować serię co najmniej sześciu roztworów wzorcowych o wzrastającym stężeniu. Dla przedziału zawartości molibdenu 0-12,5 µg pobrać odpowiednio 0, 1, 2, 3, 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.7.3.) i przenieść do rozdzielaczy (5.2.). Dopełnić do 50 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.). Roztwory w rozdzielaczach zawierają odpowiednio 0; 2,5; 5; 7,5; 10 i 12,5 µg molibdenu.

7.3. Wytworzenie i ekstrakcja kompleksu

Do każdego z rozdzielników zawierających roztwory przygotowane wg (6.2.) (7.1.) i (7.2.) dodać w następującej kolejności:

- 10 ml roztworu miedzi (4.2.),
- 20 ml roztworu kwasu L-askorbinowego (4.3.), dokładnie wymieszać i odczekać 2-3 min,
- 10 ml octanu n-butylu (4.4.), używając pipety jednomiarowej,
- 20 ml roztworu tiocyjanianu (4.5.).

Zawartość rozdzielnicy wytrząsać przez 1 min, aby wyekstrahować kompleks w warstwie organicznej; pozostawić do rozdzielania warstw. Po rozdzieleniu się dwóch warstw odciągnąć całą warstwę wodną i odrzucić ją. Następnie przemyć warstwę organiczną 10 ml roztworu chlorku cynawego (4.6.) i ponownie wytrząsać przez 1 min, pozostawić do rozdzielania warstw i odciągnąć całą warstwę wodną. Warstwę organiczną przesączyć przez sączek do kuwety.

7.4. Oznaczanie

Zmierzyć absorbancje roztworów otrzymanych po ekstrakcji (7.3.) przy długości fali 470 nm, stosując jako odnośnik roztwór wzorcowy zawierający 0 µg/ml molibdenu (7.2.).

Sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość molibdenu w poszczególnych roztworach wzorcowych (7.2.), w µg, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji (7.4.) odczytane na spektrofotometrze.

Z otrzymanej krzywej wzorcowej odczytać zawartość molibdenu w roztworze badanym (6.2.) i roztworze próby ślepej (7.1.). Zawartości te są oznaczone odpowiednio (x_s) i (x_b).

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość procentową molibdenu w nawozie obliczyć ze wzorów :

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

lub jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3 :

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

gdzie:

- a - objętość porcji roztworu pobrana do oznaczania z ostatniego rozcieńczenia roztworu (6.2.), ml
- x_s - zawartość molibdenu (Mo) w roztworze badanym (6.2.), µg
- x_b - zawartość molibdenu (Mo) w roztworze próby ślepej (7.1.), którego objętość odpowiada objętości (a) porcji roztworu badanego (6.2.), µg
- V - objętość ekstraktu, ml
- D - współczynnik rozcieńczenia
- M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a_1) i (a_2) są kolejnymi porcjami ekstraktu, natomiast (v_1) i (v_2) są objętościami odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia wyraża się następująco:

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

Rozdział 11

OZNACZANIE CYNKU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania cynku w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Metodę stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest wymagane deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie cynku.

3. ZASADA METODY

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów zawartość cynku jest oznaczana metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 6 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.1.).

4.2. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.2.).

4.3. Sól lantanu, roztwór zawierający 10 g La w 1 l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.3.).

4.4. Roztwory wzorcowe cynku

4.4.1. Podstawowy roztwór cynku (1000 µg/ml)

W kolbie pomiarowej rozpuścić 1 g sproszkowanego cynku lub płatków cynkowych, odważonych z dokładnością do 0,1 mg w 25 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.). Po całkowitym rozpuszczeniu dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.4.2. Roboczy roztwór cynku (100 µg/ml)

W kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml rozcieńczyć 20 ml roztworu podstawowego (4.4.1.) roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.). Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometr absorpcji atomowej, patrz metoda wg rozdz. 4 (5.1.). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystyczne dla cynku (213,8 nm). Spektrofotometr powinien umożliwiać przeprowadzenie korekcji tła.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1. Roztwór ekstraktu cynku

Patrz metody wg rozdz. 1 i/lub 2 i, jeśli to konieczne, 3.

6.2. Przygotowanie roztworu badanego

Patrz metoda wg rozdz. 4 (6.2.). Roztwór badany powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu (4.3.).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.1.). Roztwór próby ślepej powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu (6.2.).

7.2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.2.).

Do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2.). Tam, gdzie to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego, tak aby było jak najbliższe stężeniu roztworu badanego. Do każdej kolby dodać 10 ml roztworu soli lantanu (4.3.). Dopełnić do 100 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

Tak przygotowane roztwory zawierają odpowiednio: 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 µg/ml cynku.

7.3. Oznaczanie

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.3.). Przygotować spektrofotometr (5.1.) do pomiaru przy długości fali 213,8 nm.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Patrz metoda wg rozdz. 4 (8).

Procentową zawartość cynku w nawozie obliczyć ze wzoru :

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

lub jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3:

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

gdzie:

x_s - stężenie cynku w roztworze badanym (6.2.), µg/ml

x_b - stężenie cynku w roztworze próby ślepej (7.1.), µg/ml

V - objętość ekstraktu, ml

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D : jeśli (a_1) , (a_2) , (a_3) ... (a_i) i (a) są porcjami ekstraktu, natomiast (v_1) , (v_2) , (v_3) ... (v_i) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się następująco:

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

**METODY BADANIA MIKROELEMENTÓW
BORU (B), KOBALTU (Co), MIEDZI (Cu), ŻELAZA (Fe),
MANGANU (Mn), MOLIBDENU (Mo) I CYNKU (Zn)
PRZY ZAWARTOŚCI POWYŻEJ 10%**

Spis treści

- Rozdział 1 Ekstrakcja całkowitej zawartości mikroelementów
- Rozdział 2 Ekstrakcja mikroelementów rozpuszczalnych w wodzie
- Rozdział 3 Usuwanie związków organicznych z ekstraktów nawozowych
- Rozdział 4 Oznaczanie mikroelementów w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (procedura ogólna)
- Rozdział 5 Oznaczanie boru w ekstraktach nawozowych metodą miareczkowania alkalimetrycznego
- Rozdział 6 Oznaczanie kobaltu w ekstraktach nawozowych metodą grawimetryczną z 1-nitrozo-2-naftolem
- Rozdział 7 Oznaczanie miedzi w ekstraktach nawozowych metodą miareczkową
- Rozdział 8 Oznaczanie żelaza w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej
- Rozdział 9 Oznaczanie manganu w ekstraktach nawozowych metodą miareczkową
- Rozdział 10 Oznaczanie molibdenu w ekstraktach nawozowych metodą grawimetryczną z 8-hydroksychinoliną
- Rozdział 11 Oznaczanie cynku w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej

Rozdział 1

EKSTRAKCJA CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI MIKROELEMENTÓW

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę ekstrakcji całkowitej zawartości następujących mikroelementów: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Celem jest przeprowadzenie minimalnej liczby ekstrakcji, wykorzystując tam, gdzie to możliwe, ten sam ekstrakt do określenia całkowitej zawartości każdego z wymienionych mikroelementów.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów zawartych w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu, zawierających jeden lub więcej następujących mikroelementów: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Odnosi się ona do każdego mikroelementu, którego deklarowana zawartość wynosi powyżej 10%.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na rozpuszczeniu badanej próbki we wrzącym rozcieńczonym roztworze kwasu chlorowodorowego.

U w a g a: Ekstrakcja jest procesem empirycznym i może nie być ilościowa, zależy od własności produktu lub innych składników nawozowych. W przypadku niektórych tlenków manganu, wyekstrahowana ilość tego pierwiastka może być znacznie mniejsza niż całkowita jego zawartość w nawozie. Na producentach nawozów spoczywa odpowiedzialność, że zadeklarowana zawartość rzeczywiście odpowiada wyekstrahowanej ilości w warunkach właściwych dla danej metody.

4. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

4.1. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór rozcieńczony o stężeniu 6 mol /l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z 1 objętością wody.

4.2. Amoniak, roztwór stężony (NH_4OH), ($d = 0,9 \text{ g/ml}$).

5. APARATURA

5.1. Elektryczna płytka grzejna umożliwiająca regulację temperatury.

5.2. Pehametr

U w a g a: Gdy w ekstrakcie ma być oznaczana zawartość boru, nie należy stosować naczyń ze szkła borokrzemowego.

Zalecane są naczynia laboratoryjne teflonowe lub kwarcowe, ponieważ metoda przewiduje gotowanie. Jeśli naczynia szklane były myte w detergentach zawierających borany, należy je dokładnie wypłukać wodą destylowaną.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz załącznik nr 2 rozdz. 1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbką do badań

Ze średniej próbki laboratoryjnej odważyć 1–2 g badanego nawozu z dokładnością do 0,001 g, w zależności od zadeklarowanej zawartości mikroelementu w produkcie. Poniższą tabelę należy stosować do określenia końcowego rozcieńczenia roztworu do badań, w którym stężenie oznaczanego pierwiastka mieści się w zakresie pomiaru podanym dla każdej metody:

Deklarowana zawartość mikroelementu w nawozie [%]	> 10 < 25	≥ 25
Masa próbki [g]	2	1
Masa mikroelementu w próbce [mg]	> 200 < 500	≥ 250
Objętość ekstraktu [ml]	500	500
Stężenie mikroelementu w ekstrakcie [mg/l]	> 400 < 1000	≥ 500

Odważoną próbkę umieścić w zlewce o pojemności 250 ml.

7.2. Przygotowanie roztworu badanej próbki

Jeśli to konieczne, zwilżyć odważkę niewielką ilością wody, dodać ostrożnie niewielkimi porcjami rozcieńczony roztwór kwasu chlorowodorowego (4.1.) po 10 ml na każdy gram nawozu, następnie 50 ml wody. Przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i wymieszać. Zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia na płytce grzejnej i gotować przez 30 min. Pozostawić do ochłodzenia od czasu do czasu mieszając. Następnie przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml. Uzupełnić objętość wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Przesączyć przez suchy sącdek do suchego naczynia odrzucając, pierwszą porcję przesączu. Ekstrakt powinien być klarowny.

Zaleca się niezwłoczne przeprowadzenie oznaczeń na porcjach klarownego przesączu, w przypadku jeśli naczyń nie można zamknąć korkiem.

U w a g a: W ekstraktach przeznaczonych do oznaczania zawartości boru doprowadzić pH do wartości 4-6 przy pomocy stężonego roztworu amoniaku (4.2.).

8. OZNACZANIE

Oznaczanie każdego mikroelementu należy przeprowadzić w odpowiedniej objętości roztworu do badań zależnej od metody oznaczania pierwiastka.

Metod zawartych w rozdz. 5, 6, 7, 9 i 10 nie można stosować do oznaczania mikroelementów znajdujących się w postaci schelatowanej lub w formie kompleksu. W tych przypadkach należy przed właściwym oznaczaniem usunąć związki organiczne, stosując metodę wg rozdz. 3.

W przypadku oznaczeń metodą absorpcji atomowej wg rozdz. 8 i 11, postępowanie takie nie jest konieczne.

Rozdział 2

EKSTRAKCYJA MIKROELEMENTÓW ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę ekstrakcji następujących mikroelementów rozpuszczalnych w wodzie: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku.

Celowe jest przeprowadzenie jak najmniejszej liczby ekstrakcji, z wykorzystaniem tam, gdzie to możliwe, tego samego ekstraktu do określenia zawartości każdego z wymienionych wyżej pierwiastków.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów zawartych w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu, zawierających jeden lub więcej następujących mikroelementów: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Odnosi się ona do każdego mikroelementu, którego deklarowana zawartość wynosi powyżej 10%.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na ekstrakcji mikroelementów przez wytrząsanie nawozu w wodzie o temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

U w a g a: Ekstrakcja jest procesem empirycznym i może, ale nie musi, być ilościowa.

4. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

4.1. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór o stężeniu około 6 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z 1 objętością wody.

5. APARATURA

5.1. Aparat rotacyjny o częstotliwości 35-40 obrotów/min.

U w a g a: Gdy w ekstrakcie ma być oznaczana zawartość boru, nie należy stosować naczyń ze szkła borokrzemowego.

Przy tej ekstrakcji zalecane są naczynia laboratoryjne teflonowe lub kwarcowe. Jeśli naczynia szklane były myte w detergentach zawierających borany, należy je dokładnie wypłukać wodą destylowaną.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Patrz załącznik nr 2 rozdz.1.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Próbka do badań

Ze średniej próbki laboratoryjnej odważyć od 1 do 2 g badanego nawozu z dokładnością do 0,001 g, w zależności od zadeklarowanej zawartości mikroelementu.

Poniższą tabelę należy stosować do określenia końcowego stężenia roztworu do badań, w którym stężenie oznaczanego pierwiastka mieści się w zakresie pomiarowym podanym dla każdej metody:

Deklarowana zawartość mikroelementu w nawozie [%]	> 10 < 25	≥ 25
Masa próbki [g]	2	1
Masa mikroelementu w próbce [mg]	> 200 < 500	≥ 250
Objętość ekstraktu [ml]	500	500
Stężenie mikroelementu w ekstrakcie [mg/l]	> 400 < 1000	≥ 500

Odważoną próbkę umieścić w kolbie o pojemności 500 ml.

7.2. Przygotowanie ekstraktu

Do kolby z próbką dodać około 400 ml wody. Kolbę dobrze zamknąć korkiem i mocno wstrząsnąć ręcznie, by zdyspergować próbkę. Następnie umieścić w aparacie rotacyjnym i wytrząsać przez 30 min. Uzupełnić objętość wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

7.3. Przygotowanie roztworu do badań

Otrzymany ekstrakt przesączyć niezwłocznie do czystej, suchej kolby i kolbę zamknąć korkiem. Oznaczanie przeprowadzić natychmiast po przesączeniu.

U w a g a: Jeśli przesącz stopniowo mętnieje, należy przeprowadzić ponowną ekstrakcję zgodnie z (7.1.) i (7.2.), stosując kolbę objętości V_e .

Otrzymany ekstrakt przesączyć do kolby pomiarowej objętości W , którą uprzednio wysuszone i do której wprowadzono 5 ml rozcieńzonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1.). Przerwać sączenie w momencie, gdy poziom cieczy dojdzie do kreski. Zawartość kolby dokładnie wymieszać.

W tym przypadku objętość V obliczyć ze wzoru:

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

Rozcieńczenia przy wyrażaniu wyników zależą od wartości V .

8. OZNACZANIE

Oznaczanie każdego mikroelementu przeprowadzić w odpowiedniej objętości roztworu do badań zależnej od metody oznaczania danego pierwiastka.

Metod zawartych w rozdz. 5, 6, 7, 9 i 10 nie można stosować do oznaczania mikroelementów znajdujących się w postaci schelatowanej lub w formie kompleksu. W tych przypadkach należy przed właściwym oznaczeniem usunąć związki organiczne, stosując metodę wg rozdz. 3.

W przypadku oznaczeń metodą absorpcji atomowej wg rozdz. 8 i 11, postępowanie takie może nie być konieczne.

Rozdział 3

USUWANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z EKSTRAKTÓW NAWOZOWYCH

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę usuwania związków organicznych z ekstraktów nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów ekstrahowanych według rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest podane deklaruowanie całkowitej i/lub rozpuszczalnej w wodzie zawartości mikroelementu.

Uwaga: Obecność niewielkich ilości substancji organicznych zwykle nie wpływa na oznaczania przeprowadzane metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

3. ZASADA METODY

Związki organiczne zawarte w porcji roztworu do oznaczania utlenia się przy pomocy nadtlenu wodoru.

4. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

4.1. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z 20 objętościami wody.

4.2. Nadtlenek wodoru (H_2O_2), roztwór 30%, ($d = 1,11 \text{ g/ml}$) nie zawierający mikroelementów.

5. APARATURA

5.1. Elektryczna płytką grzejną z regulacją temperatury.

6. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

Pobrać 25 ml ekstraktu uzyskanego metodą wg rozdz. 1 lub 2 i umieścić w zlewce o pojemności 100 ml. W przypadku metody wg rozdz. 2, dodać 5 ml roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1.). Następnie dodać 5 ml roztworu nadtlenu wodoru (4.2.). Przykryć szkłem zegarkowym i zostawić w temperaturze pokojowej na około 1 godz. Następnie roztwór stopniowo doprowadzić do wrzenia i gotować przez 30 min. Jeśli to konieczne, po ochłodzeniu dodać kolejne 5 ml nadtlenu wodoru. Ponownie zagotować w celu usunięcia nadmiaru nadtlenu wodoru. Zostawić zawartość zlewki do ochłodzenia i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml i uzupełnić do kreski. Jeśli to konieczne, przesączyć.

To rozcieńczenie należy uwzględnić przy pobieraniu porcji roztworu do oznaczania i obliczaniu procentowej zawartości mikroelementu w nawozie.

Rozdział 4

OZNACZANIE MIKROELEMENTÓW W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

(PROCEDURA OGÓLNA)

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano procedurę ogólną oznaczania zawartości żelaza i cynku w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do nawozów ekstrahowanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu podano deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie żelaza i cynku. Dostosowanie tej procedury do różnych mikroelementów jest podane szczegółowo w metodach określonych specjalnie dla każdego pierwiastka.

Uwaga: W większości przypadków obecność niewielkich ilości substancji organicznych nie ma wpływu na oznaczanie metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

3. ZASADA METODY

Po poddaniu ekstraktu obróbce, w celu zredukowania wpływu lub usunięcia zakłócających związków chemicznych, ekstrakt rozcieńcza się tak, aby jego stężenie było w optymalnym zakresie pomiarowym spektrofotometru przy długości fali charakterystycznej dla oznaczanego mikroelementu.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór rozcieńczony o stężeniu około 6 mol/l.

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z jedną objętością wody.

4.2. Kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór rozcieńczony o stężeniu około 0,5 mol/l.

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z 20 objętościami wody.

4.3. Sól lantanu, roztwór zawierający 10 g La w 1 l.

Odczynnik jest stosowany do oznaczeń żelaza i cynku. Można go przygotować:

a) z tlenku lantanu rozpuszczonego w kwasie chlorowodorowym (4.1.).

Umieścić 11,73 g tlenku lantanu (La_2O_3) w 150 ml wody w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l i dodać 120 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Zostawić do rozpuszczenia, a następnie uzupełnić do 1 l wodą i dokładnie wymieszać.

W roztworze tym stężenie kwasu chlorowodorowego wynosi około 0,5 mol/l.

b) z roztworów chlorku, siarczanu lub azotanu lantanu.

Rozpuścić 26,7 g siedmiowodnego chlorku lantanu ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) lub 31,2 g sześciowodnego azotanu lantanu ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) lub 26,2 g dziewięciowodnego siarczanu lantanu ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) w 150 ml wody, następnie dodać 85 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.). Zostawić do rozpuszczenia, a następnie uzupełnić wodą do 1 l. Dokładnie wymieszać. W roztworze tym stężenie kwasu chlorowodorowego wynosi około 0,5 mol/l.

4.4. **Roztwory wzorcowe**

Patrz - poszczególne metody oznaczania każdego mikroelementu.

5. **APARATURA**

5.1. **Spektrofotometr absorpcji atomowej** wyposażony w źródło emitujące promieniowanie charakterystyczne dla mikroelementu, który ma być oznaczany. Analitik powinien postępować zgodnie z instrukcją producenta i powinien być zaznajomiony z aparatem. Aparat powinien być zaopatrzony w korekcję tła, aby można ją było stosować, jeśli zajdzie taka potrzeba (np. Zn). Stosowane gazy to powietrze i acetylen.

6. **PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO BADAŃ**

6.1. **Przygotowanie roztworów ekstraktów zawierających oznaczane pierwiastki**

Patrz metoda wg rozdz.1 i/lub 2 lub 3.

6.2. **Obróbka roztworu badanego**

Rozcieńczyć porcję ekstraktu otrzymanego metodą wg rozdz.1, 2 lub 3 wodą i/lub kwasem chlorowodorowym (4.1.) lub (4.2.), tak aby uzyskać w końcowym roztworze do oznaczania stężenie mikroelementu odpowiednie dla zastosowanego zakresu kalibracyjnego (7.2.) i stężenie kwasu chlorowodorowego co najmniej 0,5 mol/l i nie wyższe niż 2,5 mol/l. Operacja ta może wymagać jednego lub kilku kolejnych rozcieńczeń. Końcowy roztwór należy otrzymać, umieszczając porcję rozcieńczonego ekstraktu w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Objętość porcji wyniesie (a) ml. Dodać 10 ml roztworu soli lantanu (4.3.). Uzupełnić objętość roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać. (D) jest współczynnikiem rozcieńczenia.

7. **SPOSÓB POSTĘPOWANIA**

7.1. **Przygotowanie roztworu próby ślepej**

Przygotować roztwór próby ślepej, powtarzając całą procedurę od etapu ekstrakcji i pomijając jedynie dodatek próbki badanego nawozu.

7.2. **Przygotowanie roztworów wzorcowych**

Z roboczego roztworu wzorcowego otrzymanego metodą podaną dla każdego mikroelementu przygotować w kolbach pomiarowych pojemności 100 ml serię co najmniej pięciu roztworów wzorcowych o rosnącym stężeniu w optymalnym zakresie pomiarowym spektrofotometru. Jeśli to konieczne, należy doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego do takiego, aby było jak najbardziej zbliżone do stężenia rozcieńczonego roztworu do badań (6.2.). Przy oznaczaniu żelaza lub cynku dodać 10 ml tego samego roztworu soli lanta-

nu (4.3.) jaki zastosowano w (6.2.). Uzupełnić objętość do kreski roztworem kwasu chłorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

7.3. Oznaczenie

Przygotować spektrofotometr (5.1.) do oznaczania, nastawić na długość fali podaną w metodzie dla mikroelementu, który będzie oznaczany. Zasysać kolejno: roztwory wzorcowe (7.2.), roztwór badany (6.2.) i roztwór próby ślepej (7.1.), za każdym razem zapisując wynik i przepłukując aparat wodą destylowaną między poszczególnymi zassaniami. Wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych wartości absorbancji odczytane ze spektrofotometru dla każdego roztworu wzorcowego (7.2.), a na osi odciętych odpowiadające im stężenia mikroelementu, wyrażone w $\mu\text{g/ml}$. Z krzywej odczytać stężenie odpowiedniego mikroelementu (x_s) w roztworze badanym (6.2.) i stężenie (x_b) w roztworze próby ślepej (7.1.), w $\mu\text{g/ml}$.

8. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Zawartość procentową mikroelementu (E) w nawozie obliczyć ze wzoru:

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

Jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3:

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

gdzie:

x_s - stężenie mikroelementu w roztworze badanym (6.2.), $\mu\text{g/ml}$

x_b - stężenie mikroelementu w roztworze próby ślepej (7.1), $\mu\text{g/ml}$

V - objętość ekstraktu, ml

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a_1), (a_2), (a_3)... (a_i) i (a) są kolejnymi porcjami, natomiast (v_1), (v_2), (v_3)... (v_i) i (100) są objętościami w ml, odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się wzorem:

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

Rozdział 5**OZNACZANIE BORU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH
METODĄ MIARECZKOWANIA ALKALIMETRYCZNEGO****1. DZIEDZINA**

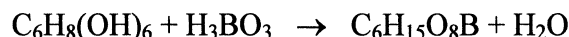
W rozdziale opisano metodę oznaczania zawartości boru w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych wg rozdz. 1 lub 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu podano deklarowanie całkowitej zawartości boru i/lub zawartości boru rozpuszczalnego w wodzie.

3. ZASADA METODY

Kompleks mannitoborowy tworzy się według następującej reakcji boranu z mannitem:



Kompleks miareczkuje się roztworem wodorotlenku sodu do wartości pH = 6,3.

4. ODCZYNNIKI**4.1. Czerwień metylowa**, wskaźnik, roztwór przygotowany następująco:

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$) w 50 ml etanolu (96%) w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Uzupełnić do 100 ml wodą. Dokładnie wymieszać.

4.2. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony o stężeniu około 0,5 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego HCl ($d=1,18$ g/ml) z 20 objętościami wody.

4.3. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l, nie zawierający dwutlenku węgla.

Rozpuścić 20 g wodorotlenku sodu (NaOH) w postaci pastylek w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l zawierającej około 800 ml przegotowanej wody. Po ochłodzeniu roztworu dopełnić przegotowaną wodą do objętości 1000 ml i dokładnie wymieszać.

4.4. Wodorotlenek sodu, roztwór mianowany o stężeniu około 0,025 mol/l.

Roztwór nie powinien zawierać dwutlenku węgla. Rozcieńczyć roztwór wodorotlenku sodu (4.3.) o stężeniu 0,5 mol/l przegotowaną wodą w stosunku 1:20 i dokładnie wymieszać. Miano roztworu w przeliczeniu na bor (B) ustalić wg (9).

4.5. Roztwór wzorcowy boru (100 µg/ml B)

0,5719 g kwasu borowego (H_3BO_3), odważonego z dokładnością do 0,1 mg, rozpuścić w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Przenieść do butelki z tworzywa sztucznego i przechowywać w lodówce.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych boru.

4.6. D-mannit ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$), sproszkowany.

4.7. Chlorek sodu (NaCl).

5. APARATURA

5.1. Pehametr z elektrodą szklaną.

5.2. Mieszadło magnetyczne

5.3. Zlewka o pojemności 400 ml.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO BADAŃ

6.1. Przygotowanie ekstraktu boru

Patrz metody wg rozdz. 1, 2 lub, jeśli to konieczne, wg rozdz.3.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Wykonanie oznaczania

W zlewce (5.3.) o pojemności 400 ml umieścić porcję (a) ekstraktu (6.1.), zawierającą od 2 do 4 mg B. Dodać 150 ml wody i kilka kropel roztworu czerwieni metylowej (4.1.). W przypadku ekstrakcji metodą wg rozdz. 2, roztwór należy zakwasić, dodając kwas chlorowodorowy o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.), do chwili zmiany barwy wskaźnika, następnie dodać jeszcze 0,5 ml. Po dodaniu 3 g chlorku sodu (4.7.) roztwór doprowadzić do wrzenia i odpędzić dwutlenek węgla. Zostawić do ochłodzenia. Umieścić zlewkę na mieszadle magnetycznym (5.2.) i zanurzyć elektrody uprzednio skalibrowanego pehametru (5.1.).

Doprowadzić pH do wartości 6,3 najpierw za pomocą roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5 mol/l (4.3.), a następnie o stężeniu 0,025 mol/l (4.4.). Dodać 20 g D-mannitu (4.6.), całkowicie rozpuścić i dokładnie wymieszać. Miareczkować roztworem wodorotlenku sodowe o stężeniu 0,025 mol/l (4.4.) do wartości pH = 6,3 (nie zmieniającej się przez co najmniej 1 min). Zużyta do miareczkowania objętość wodorotlenku sodu oznaczyć (x_1).

8. ROZTWÓR PRÓBY ŚLEPEJ

Przygotować roztwór próby ślepej, powtarzając całą procedurę od etapu ekstrakcji, pomijając jedynie dodatek próbki badanego nawozu. Zużyta do miareczkowania objętość wodorotlenku sodu oznaczyć (x_0).

9. MIANO ROZTWORU WODOROTLENKU SODU (4.4.) w przeliczeniu na bor (B)

Przenieść pipetą 20 ml (2,0 mg B) roztworu wzorcowego (4.5.) do zlewki o pojemności 400 ml i dodać kilka kropli roztworu czerwieni metylowej (4.1.), następnie dodać 3 g chlorku sodu (4.7.) oraz roztworu kwasu chlorowodorowego (4.2.), do zmiany barwy roztworu.

Uzupełnić wodą do około 150 ml i stopniowo doprowadzić do wrzenia, aby usunąć dwutlenek węgla. Zostawić do schłodzenia. Umieścić zlewkę na mieszadle magnetycznym (5.2.) i włożyć elektrody uprzednio skalibrowanego pehametru (5.1.). Doprowadzić pH roztworu dokładnie do wartości 6,3 za pomocą roztworu wodorotlenku sodu najpierw o stężeniu 0,5 mol/l (4.3.), a następnie o stężeniu 0,025 mol/l (4.4.).

Dodać 20 g D-mannitu (4.6.), całkowicie rozpuścić i dokładnie wymieszać. Miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,025 mol/l (4.4.) do pH = 6,3 (nie zmieniającego się przez co najmniej 1 min). Zużyta do miareczkowania objętość wodorotlenku sodu oznaczyć (V_1).

Przygotować roztwór próby ślepej w ten sam sposób, zastępując roztwór wzorcowy 20 ml wody. Zużyta do miareczkowania objętość wodorotlenku sodu oznaczyć (V_0).

Miano roztworu wodorotlenku sodu (4.4.) w przeliczeniu na bor w mg/ml obliczyć ze wzoru:

$$F = 2 / (V_1 - V_0)$$

1 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu ściśle 0,025 mol/l odpowiada 0,27025 mg B.

10. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość procentową boru w nawozie wyliczyć ze wzoru :

$$B (\%) = \frac{(x_1 - x_0) \times F \times V}{10 \times a \times M}$$

gdzie:

x_1 - objętość roztworu wodorotlenku sodu (4.4.) o stężeniu 0,025 mol/l zużyta do miareczkowania badanej próbki, ml

x_0 - objętość roztworu wodorotlenku sodu (4.4.) o stężeniu 0,025 mol/l zużyta do miareczkowania próby ślepej, ml

F - miano roztworu wodorotlenku sodu (4.4.) o stężeniu 0,025 mol/l w przeliczeniu na bor, mg/ml

V - objętość ekstraktu (wg rozdz.1 lub 2), ml

a - objętość porcji ekstraktu (6.1.), ml

M - masa badanej próbki, g

Rozdział 6

OZNACZANIE KOBALTU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ GRAWIMETRYCZNĄ Z 1-NITROZO-2-NAFTOLEM

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania kobaltu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych wg rozdz. 1 lub 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest wymagane deklarowanie zawartości kobaltu.

3. ZASADA METODY

Kobalt zawarty w ekstrakcie przeprowadza się w jon kobaltu (III), który wytrąca się w środowisku kwasu octowego roztworem 1-nitrozo-2-naftolu. Po przesączeniu otrzymany czerwony osad przemywa się i suszy do stałej masy, a następnie waży jako $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

4. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

4.1. **Nadtlenek wodoru** (H_2O_2), roztwór 30% ($d = 1,11 \text{ g/ml}$).

4.2. **Wodorotlenek sodu**, roztwór o stężeniu około 2 mol/l
Rozpuścić 8 g wodorotlenku sodu w postaci pastylek w 100 ml wody.

4.3. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór rozcieńczony o stężeniu 6 mol/l
Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego ($d = 1,18 \text{ g/ml}$) z jedną objętością wody.

4.4. **Kwas octowy** (CH_3COOH), roztwór o stężeniu 99,7 % ($d = 1,05 \text{ g/ml}$).

4.5. **Kwas octowy, rozcieńczony** (1+2), tj. o stężeniu około 6 mol/l.
Zmieszać jedną objętość kwasu octowego (4.4) z dwoma objętościami wody.

4.6. 1-nitrozo-2-naftol

Rozpuścić 2 g 1-nitrozo-2-naftolu w 100 ml stężonego kwasu octowego (4.4.). Do otrzymanego roztworu dodać 100 ml ciepłej wody, dokładnie wymieszać i natychmiast przesączyć.

Uwaga

Do analizy używać tylko świeżo przygotowanego roztworu.

5. APARATURA

5.1. **Tygiel filtracyjny** o porowatości 4 i o pojemności 30 ml lub 50 ml.

5.2. **Suszarka laboratoryjna** umożliwiająca uzyskanie temperatury $130 \pm 2^\circ\text{C}$.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1. Przygotowanie ekstraktu kobaltu

Wykonać metodą wg rozdz. 1, 2 lub, jeśli to konieczne, wg rozdz. 3.

6.2. Przygotowanie roztworu do oznaczania

W zlewce o pojemności 400 ml umieścić objętość ekstraktu zawierającą nie więcej niż 20 mg Co. Jeśli ekstrakt otrzymano metodą wg rozdz. 2, zakwasić go pięcioma kroplami kwasu chlorowodorowego (4.3.). Dodać około 10 ml roztworu nadtlenu wodoru (4.1.). Pozostawić roztwór na 15 min w celu utlenienia substancji organicznej, a następnie dopełnić wodą do około 100 ml. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym, doprowadzić roztwór do wrzenia, gotować przez około 10 min i ochłodzić. Zalkalizować roztworem wodorotlenku sodu (4.2.), dodając kroplami dotąd, aż zacznie się wytrącać czarny wodorotlenek kobaltu.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

Dodać 10 ml kwasu octowego (4.4.), uzupełnić roztwór wodą do około 200 ml i ogrzewać do wrzenia. Za pomocą biurety dodać kroplami 20 ml roztworu 1-nitrozo-2-naftolu (4.6.), cały czas mieszając aż do skoagulowania osadu. Przesączyć otrzymany osad przez uprzednio zważony tygiel filtracyjny (5.1.), tak aby go nie zapchać. Należy pamiętać o tym, aby ciecz znajdowała się nad osadem podczas całego procesu sączenia.

Przemyć zlewkę rozcieńczonym roztworem kwasu octowego (4.5.), aby usunąć cały osad, tym samym roztworem przemyć również osad w tyglu, a następnie przemyć go trzy razy gorącą wodą.

Tygiel z osadem wysuszyć w suszarce laboratoryjnej (5.2.) w temperaturze $130 \pm 2^\circ\text{C}$ do uzyskania stałej masy.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość procentowa kobaltu (Co) w nawozie jest wyrażona wzorem :

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

gdzie:

X - masa osadu, mg

1 mg osadu $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ odpowiada 0,096381 mg Co

V - objętość ekstraktu (wg rozdz.1 lub 2), ml

a - objętość ekstraktu pobrana do oznaczania z ostatniego rozcieńczenia, ml

D - współczynnik rozcieńczenia ekstraktu

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a_1) i (a_2) są kolejnymi porcjami ekstraktu, natomiast (v_1) i (v_2) są objętościami odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia wyraża się następującym wzorem:

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

Rozdział 7

OZNACZANIE MIEDZI W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ MIARECZKOWĄ

1. DZIEDZINA

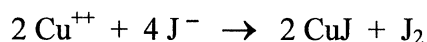
W rozdziale opisano metodę oznaczania miedzi w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

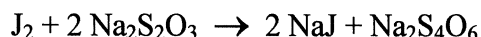
Metodę stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych wg rozdz. 1 lub wg rozdz. 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest wymagane deklarowanie zawartości miedzi.

3. ZASADA METODY

Jony miedziowe są redukowane w środowisku kwaśnym za pomocą jodku potasu.



Uwolniony w ten sposób jod miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu w obecności skrobi jako wskaźnika zgodnie z równaniem:



4. ODCZYNNIKI

4.1. **Kwas azotowy** (HNO_3), ($d = 1,40 \text{ g/ml}$).

4.2. **Mocznik** $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$.

4.3. **Wodorofluorek amonu** (NH_4HF_2), roztwór 10% (m/v).
Roztwór przechowywać w butelce z tworzywa sztucznego.

4.4. **Wodorotlenek amonu**, roztwór rozcieńczony (1+1).
Zmieszać 1 objętość wodorotlenku amonu (NH_4OH), ($d = 0,9 \text{ g/ml}$) z 1 objętością wody.

4.5. **Tiosiarczan sodu**, roztwór mianowany
7,812 g tiosiarczanu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$) rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l. Roztwór należy przygotować tak, aby 1 ml odpowiadał 2 mg Cu. W celu zwiększenia trwałości roztworu dodać kilka kropel chloroformu. Roztwór ten powinien być przechowywany w szklanej butelce z ciemnego szkła i chroniony przed światłem.

4.6. **Jodek potasu** (KJ)

4.7. **Tiocyanian potasu** (KSCN), roztwór 25% (m/v)
Przechowywać ten roztwór w kolbie z tworzywa sztucznego.

4.8. Roztwór skrobi (około 0,5%)

2,5 g skrobi umieścić w zlewce o pojemności 600 ml. Dodać około 500 ml wody. Zagotować mieszając. Schłodzić do temperatury otoczenia. Tak przygotowany roztwór ma krótki okres przechowywania. Jego przechowywanie można przedłużyć, dodając około 10 mg jodku rtęci.

5. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO OZNACZANIA

Przygotowanie ekstraktu miedzi wykonać wg rozdz. 1, 2 lub, jeśli to konieczne, wg rozdz. 3.

6. SPOSÓB POSTĘPOWANIA**6.1. Przygotowanie roztworu do miareczkowania**

Porcję ekstraktu zawierającą nie mniej niż 20-40 mg Cu umieścić w kolbie Erlenmeyera o pojemności 500 ml. Zawarty nadmiar tlenu usunąć przez gotowanie. Uzupełnić objętość wodą do około 100 ml. Dodać 5 ml kwasu azotowego (4.1.), doprowadzić do wrzenia i gotować przez około 0,5 min. Zdjąć kolbę Erlenmeyera z płytki grzejnej, dodać około 3 g mocznika (4.2.) i ponownie gotować przez około 0,5 min. Zdjąć kolbę z płytki grzejnej, dodać 200 ml zimnej wody i, jeśli to konieczne, ochłodzić zawartość kolby do temperatury otoczenia. Stopniowo dodawać roztwór wodorotlenku amonu (4.4.) do momentu, aż roztwór stanie się niebieski, i jeszcze dodatkowo 1 ml. Następnie dodać 50 ml roztworu wodorofluorku amonu (4.3.), 10 g jodku potasu (4.6.) i wymieszać.

6.2. Miareczkowanie roztworu

Kolbę Erlenmeyera umieścić na mieszadle magnetycznym. Włączyć mieszadło na odpowiednią ilość obrotów. Za pomocą biurety dodawać mianowany roztwór tiosiarczanu sodu (4.5.) do chwili, aż brązowy kolor uwolnionego z roztworu jodu stanie się mniej intensywny. Następnie dodać 10 ml roztworu skrobi (4.8.) i kontynuować miareczkowanie roztworem tiosiarczanu sodu (4.5.), do chwili gdy purpurowy kolor prawie zniknie. Po czym dodać 20 ml roztworu tiocyjanianu potasu (4.7.) i kontynuować miareczkowanie do całkowitego zaniku fioletowej barwy roztworu. Zapisać objętość zużytego roztworu tiosiarczanu sodu jako (X).

7. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość procentowa miedzi w nawozie jest wyrażona wzorem:

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

gdzie:

X - objętość zużytego roztworu tiosiarczanu sodu, ml

1 ml mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu (4.5) odpowiada 2 mg Cu

V - objętość ekstraktu (wg rozdz. 1 lub 2), ml

a - objętość porcji roztworu wziętej do oznaczenia, ml

M - masa badanej próbki, g

Rozdział 8

OZNACZANIE ŻELAZA W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania żelaza w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu podano deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie żelaza.

3. ZASADA METODY

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktu zawartość żelaza oznacza się metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 6 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.1.).

4.2. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.2.).

4.3. Nadtlenek wodoru, roztwór 30% H₂O₂, (d = 1,11 g/ml) wolny od mikroelementów.

4.4. Sól lantanu, roztwór zawierający 10 g La w 1 l.

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.3.).

4.5. Roztwór wzorcowy żelaza

4.5.1. Podstawowy roztwór żelaza (1000 µg/ml)

Do zlewki o pojemności 500 ml przenieść odważony z dokładnością do 0,1 mg 1 g czystego drutu żelaznego. Dodać 200 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.) i 15 ml roztworu nadtlenu wodoru (4.3.). Ogrzać na płytce grzejnej, aż żelazo rozpuści się całkowicie. Po schłodzeniu przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml. Uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych żelaza.

4.5.2. Roboczy roztwór żelaza (100 µg/ml)

Umieścić 20 ml roztworu podstawowego żelaza (4.5.1.) w kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometr absorpcji atomowej

Patrz metoda wg rozdz. 4 (5). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystyczne dla żelaza (248,3 nm).

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO BADAŃ

6.1. Roztwór ekstraktu żelaza

Patrz metody wg rozdz. 1 i/lub 2 oraz, jeśli trzeba, 3.

6.2. Przygotowanie roztworu badanego

Patrz metoda wg rozdz.4 (6.2.). Roztwór badany powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu (4.4.).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Patrz metoda wg rozdz. 4.(7.1.). Roztwór próby ślepej powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu (4.4.).

7.2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.2.).

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio: 0, 2, 4, 6, 8 i 10 ml roztworu roboczego (4.5.2.). Jeśli jest to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego do takiego, aby było jak najbliższe stężeniu roztworu badanego. Dodać 10 ml roztworu soli lantanu (6.2.). Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

Tak przygotowane roztwory zawierają odpowiednio 0, 2, 4, 6, 8 i 10 µg/ml żelaza.

7.3. Oznaczanie

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.3.). Przygotować spektrofotometr (5.1.) do pomiaru przy długości fali 248,3 nm.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Patrz metoda wg rozdz. 4 (8).

Zawartość procentową żelaza w nawozie obliczyć ze wzoru:

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

Jeśli stosuje się metodę wg rozdz., 3 to:

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

gdzie:

x_s - stężenie żelaza w roztworze badanym (6.2.), µg/ml,

x_b - stężenie żelaza w roztworze próby ślepej (7.1.), µg/ml,

V - objętość ekstraktu otrzymanego, ml,

D - współczynnik rozcieńczenia,

M - masa badanej próbki, g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D : jeśli (a_1) , (a_2) , (a_3) ... (a_i) i (a) są kolejnymi porcjami, natomiast (v_1) , (v_2) , (v_3) ... (v_i) i (100) są objętościami w ml, odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się wzorem:

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

Rozdział 9

OZNACZANIE MANGANU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ MIARECZKOWĄ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania manganu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych wg rozdz.1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest wymagane deklarowanie zawartości manganu.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na utlenieniu manganu do jonów nadmanganianowych za pomocą bizmutanu sodu w środowisku kwasu azotowego.

Utworzony nadmanganian jest następnie zredukowany nadmiarem siarczanu żelazawego. Nadmiar ten miareczkuje się roztworem nadmanganianu potasu. Jeśli w ekstraktach obecne są jony chlorkowe, to przed wykonaniem oznaczenia usuwa się je przez gotowanie z kwasem siarkowym.

4. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

4.1. **Kwas siarkowy** (H_2SO_4), ($d = 1,84 \text{ g/ml}$).

4.2. **Kwas siarkowy**, roztwór o stężeniu około 9 mol/l.

Starannie zmieszać 1 objętość stężonego kwasu siarkowego (4.1.) z 1 objętością wody.

4.3. **Kwas azotowy**, roztwór o stężeniu 6 mol/l.

Zmieszać 3 objętości kwasu azotowego (HNO_3), ($d = 1,40 \text{ g/ml}$) z 4 objętościami wody.

4.4. **Kwas azotowy**, roztwór o stężeniu 0,3 mol/l.

Zmieszać 1 objętość kwasu azotowego o stężeniu 6 mol /l z 19 objętościami wody.

4.5. **Bizmutan sodu** (NaBiO_3) (85%).

4.6. **Ziemia okrzemkowa**

4.7. **Kwas ortofosforowy** (H_3PO_4), roztwór o stężeniu 15 mol/l ($d = 1,71 \text{ g/ml}$).

4.8. **Siarczan żelazawy**, roztwór o stężeniu 0,15 mol/l.

Rozpuścić w wodzie 41,6 g siarczanu żelazawego siedmiowodnego ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l. Dodać 25 ml stężonego kwasu siarkowego (4.1.) i 25 ml kwasu ortofosforowego (4.7.). Dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

4.9. Nadmanganian potasu, roztwór o stężeniu 0,020 mol/l.
Odważyć 3,1600 g nadmanganianu potasu (KMnO_4) z dokładnością do 0,1 mg i rozpuścić w wodzie w kolbie o pojemności 1 l. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

4.10. Azotan srebra, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l.
Rozpuścić w wodzie 1,7 g azotanu srebra (AgNO_3) i dopełnić do 100 ml.

5. APARATURA

5.1. Tygiel filtracyjny o porowatości 4 i o pojemności 50 ml.

5.2. Mieszadło magnetyczne

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO OZNACZANIA

6.1. Roztwór ekstraktu manganu

Przygotować wg rozdz. 1, 2 lub, jeśli to konieczne, wg rozdz. 3. Jeśli nie wiadomo, czy są obecne jony chlorkowe, należy przeprowadzić test na obecność chlorków jedną kroplą roztworu azotanu srebra (4.10.).

6.2. W przypadku nieobecności jonów chlorkowych

Porcję ekstraktu zawierającą od 10 do 20 mg manganu umieścić w wysokiej zlewce o pojemności 400 ml. Doprowadzić do objętości około 25 ml przez odparowanie lub przez dodanie wody. Dodać 2 ml stężonego kwasu siarkowego (4.1.).

6.3. W przypadku obecności jonów chlorkowych

Należy usunąć jony chlorkowe w następujący sposób: porcję ekstraktu, zawierającą od 10 do 20 mg manganu, umieścić w wysokiej zlewce o pojemności 400 ml. Dodać 5 ml kwasu siarkowego o stężeniu 9 mol/l (4.2.). Pod wyciągiem laboratoryjnym doprowadzić do wrzenia na płytce grzejnej i gotować do wydzielenia się obfitych białych dymów. Ogrzewanie kontynuować do czasu, aż objętość zmniejszy się do około 2 ml (cienka warstwa syropowatej cieczy na dnie zlewki) i ochłodzić do temperatury otoczenia. Ostrożnie dodać 25 ml wody i ponownie przeprowadzić test na obecność chlorków z jedną kroplą roztworu azotanu srebra (4.10.). Jeśli chlorki są nadal obecne, operację powtórzyć, dodając 5 ml roztworu kwasu siarkowego (4.2.).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

Do zlewki o pojemności 400 ml zawierającej badany roztwór dodać 25 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu 6 mol/l (4.3.) i 2,5 g bizmutanu sodu (4.5.). Intensywnie mieszać przez trzy minuty na mieszadle magnetycznym (5.2.). Dodać 50 ml kwasu azotowego o stężeniu 0,3 mol/l (4.4.) i ponownie zamieszać. Przesączyć pod próżnią przez tygiel (5.1), którego dno jest pokryte ziemią okrzemkową (4.6.). Tygiel przemyć kilka razy roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,3 mol/l do uzyskania bezbarwnego przesączu. Przenieść przesącz i roztwór z przemywania do zlewki o pojemności 500 ml. Wymieszać i dodać 25 ml roztworu siarczanu żelazawego o stężeniu 0,15 mol/l (4.8.). Jeśli po dodaniu siarczanu żelazawego przesącz stanie się żółty, dodać 3 ml kwasu ortofosforowego o stężeniu 15 mol/l (4.7.). Odmiareczkować nadmiar siarczanu żelazawego mianowanym roztworem nadman-

ganianu potasu o stężeniu 0,02 mol/l (4.9.) do pojawienia się różowej barwy nie znikającej w ciągu 1 min.

W tych samych warunkach przeprowadzić oznaczenie ślepej próby.

U w a g a: Utleniony roztwór nie może mieć kontaktu z gumą.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość procentowa manganu w nawozie jest wyrażona wzorem:

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

gdzie:

x_b - objętość roztworu nadmanganianu zużytego do miareczkowania próby ślepej, ml

x_s - objętość roztworu nadmanganianu zużytego do miareczkowania badanej próbki, ml
1 ml roztworu nadmanganianu potasu o stężeniu 0,02 mol/l odpowiada 1,099 mg manganu (Mn)

V - objętość ekstraktu (wg rozdz. 1 lub 2), ml

a - objętość porcji ekstraktu pobrana do oznaczania, ml

M - masa badanej próbki, g.

Rozdział 10

OZNACZANIE MOLIBDENU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ GRAWIMETRYCZĄ Z 8-HYDROKSYCHINOLINĄ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania molibdenu w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu podane jest deklarowanie zawartości molibdenu.

3. ZASADA METODY

Zawartość molibdenu określa się przez jego wytrącanie w określonych warunkach jako oksynian molibdenylu.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas siarkowy (H_2SO_4), roztwór o stężeniu około 1 mol/l.

Ostrożnie wlać 55 ml kwasu siarkowego ($d = 1,84$ g/ml) do kolby pomiarowej o pojemności 1 l, zawierającej 800 ml wody i wymieszać. Po ochłodzeniu dopełnić wodą do 1 l i ponownie wymieszać.

4.2. Woda amoniakalna, roztwór rozcieńczony (1+3).

Zmieszać 1 objętość wody amoniakalnej (NH_4OH), ($d = 0,9$ g/ml) z 3 objętościami wody.

4.3. Kwas octowy (CH_3COOH), roztwór rozcieńczony (1+3).

Zmieszać 1 objętość stężonego kwasu octowego o stężeniu 99,7% ($d = 1,049$ g/ml) z 3 objętościami wody.

4.4. Sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczeroctowego (Na_2EDTA), roztwór.

Rozpuścić 5 g Na_2EDTA w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Dopełnić do kreski i wymieszać.

4.5. Roztwór buforowy

W kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuścić w wodzie 15 ml stężonego kwasu octowego z 30 g octanu amonu i dopełnić wodą do 100 ml.

4.6. Roztwór 8-hydroksychinoliny (oksyny)

W kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuścić 3 g 8-hydroksychinoliny w 5 ml stężonego kwasu octowego, dodać 80 ml wody i kroplami dodawać wodę amoniakalną (4.2.), aż roztwór zmętnieje. Następnie dodawać kwas octowy (4.3.), aż roztwór ponownie stanie się klarowny. Dopełnić wodą do 100 ml.

5. APARATURA

- 5.1. Tygiel filtracyjny**, o porowatości 4 i o pojemności co najmniej 30 ml.
- 5.2. Pehametr** z elektrodą szklaną.
- 5.3. Suszarka laboratoryjna** umożliwiająca uzyskanie temperatury 130-135°C.

6. PRZYGOTOWANIE EKSTRAKTU DO OZNACZANIA

6.1. Przygotowanie ekstraktu molibdenu

Patrz metoda wg rozdz.1 i 2 lub, jeśli to konieczne, wg rozdz. 3.

U w a g a: W przypadku metody wg rozdz.1 (7.2.) należy zwiększyć ilość dodawanego rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l do 15 ml na każdy gram nawozu.

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu do oznaczenia

Porcję ekstraktu zawierającą od 25 do 100 mg Mo umieścić w zlewce o pojemności 250 ml i dopełnić wodą do 50 ml.

Doprowadzić pH roztworu do wartości $5 \pm 0,5$, dodając kroplami, w zależności od kwasowości próbki, roztwór kwasu siarkowego (4.1.) lub roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/l. Następnie dodać 15 ml roztworu EDTA (4.4.) i 5 ml roztworu buforowego (4.5.). Dopełnić wodą do około 80 ml.

7.2. Otrzymywanie i przemywanie osadu

Otrzymywanie osadu:

Roztwór lekko ogrzać. Ciągłe mieszając, dodawać roztwór 8-hydroksychinoliny (4.6.) w celu wytrącenia osadu. Kontynuować wytrącanie do czasu, gdy już osad nie będzie powstawał. Dodać jeszcze nieco odczynnika w nadmiarze, aż klarowny roztwór nad osadem stanie się żółtawy. Zazwyczaj powinno wystarczyć 20 ml roztworu 8- hydroksychinoliny. Kontynuować lekkie podgrzewanie osadu przez 2-3 min.

Sączenie i przemywanie:

Przesączyć osad przez tygiel filtracyjny (5.1.). Przepłukać kilkakrotnie porcjami gorącej wody po 20 ml. Woda z przepłukiwania osadu powinna stopniowo stawać się bezbarwna, wskazując na odmycie 8-hydroksychinoliny.

7.3. Ważenie osadu

Otrzymany osad wysuszyć w suszarce w temperaturze 130-135°C do stałej masy (co najmniej przez 1 godz). Zostawić do ochłodzenia w eksykatorze, a następnie zważyć.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość procentowa molibdenu w nawozie jest wyrażona wzorem:

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

gdzie:

X - ilość osadu oksynianu molibdenylu, mg

1 mg oksynianu molibdenylu $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ odpowiada 0,2305 mg Mo

V - objętość ekstraktu (wg rozdz. 1 lub 2), ml

a - objętość porcji roztworu pobranej do oznaczania z ostatniego rozcieńczenia, ml

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a_1) i (a_2) są kolejnymi porcjami ekstraktu, natomiast (v_1) i (v_2) są objętościami odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia wyraża się następująco:

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

Rozdział 11

OZNACZANIE CYNKU W EKSTRAKTACH NAWOZOWYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania cynku w ekstraktach nawozowych.

2. ZAKRES STOSOWANIA

Metodę stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych wg rozdz. 1 i 2, dla których w załączniku do ustawy o nawozach i nawożeniu jest podane deklarowanie zawartości cynku.

3. ZASADA METODY

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów zawartość cynku oznacza się metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 6 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.1.).

4.2. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 0,5 mol/l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.2.).

4.3. Sól lantanu, roztwór zawierający 10 g La w 1 l

Patrz metoda wg rozdz. 4 (4.3.).

4.4. Roztwory wzorcowe cynku

4.4.1. Podstawowy roztwór cynku (1000 µg/ml)

W kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml rozpuścić 1 g sproszkowanego cynku lub płatków cynkowych, odważonych z dokładnością do 0,1 mg, w 25 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1.). Gdy cynk się całkowicie rozpuści, dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych cynku.

4.4.2. Roztwór roboczy cynku (100 µg/ml)

W kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml rozcieńczyć 20 ml roztworu podstawowego (4.4.1.) roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.). Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l i dokładnie wymieszać.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometr absorpcji atomowej

Patrz metoda wg rozdz. 4 (5.1.). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystyczne dla cynku (213,8 nm). Spektrofotometr powinien umożliwiać wykonanie korekcji tła.

6. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU DO ANALIZY

6.1. Roztwór ekstraktu cynku

Patrz metody wg rozdz. 1 i/lub 2.

6.2. Przygotowanie roztworu badanego

Patrz metoda wg rozdz. 4 (6.2.). Roztwór badany powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu (4.3.).

7. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

7.1. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.1.). Roztwór próby ślepej powinien zawierać 10% (V/V) roztworu soli lantanu użytego w (6.2.).

7.2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Patrz metoda wg rozdz. 4 (7.2.)

Do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2.). Tam, gdzie to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego do takiego, aby było najbliższe stężeniu roztworu badanego. Do każdej kolby pomiarowej dodać 10 ml roztworu soli lantanu (6.2.). Dopełnić do 100 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać.

Tak przygotowane roztwory zawierają odpowiednio: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 µg/ml cynku.

7.3. Oznaczanie

Patrz metoda wg rozdz.4 (7.3.). Przygotować spektrofotometr (5.1.) do pomiarów przy długości fali 213,8 nm.

8. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Patrz metoda wg rozdz.4 (8).

Zawartość procentową cynku w nawozie obliczyć ze wzoru:

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

Jeśli zastosowano metodę wg rozdz. 3:

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

gdzie:

x_s - stężenie cynku w roztworze badanym (6.2.), µg/ml

x_b - stężenie cynku w roztworze próby ślepej (7.1.), µg/ml

V - objętość ekstraktu, ml

D - współczynnik rozcieńczenia

M - masa badanej próbki, g

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D : gdy $(a_1), (a_2), (a_3) \dots (a_i)$ i (a) są kolejnymi porcjami, natomiast $(v_1), (v_2), (v_3) \dots (v_i)$ i (100) są objętościami w ml, odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się wzorem:

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

**METODY BADAŃ NAWOZÓW AZOTOWYCH
O WYSOKIEJ ZAWARTOŚCI AZOTU
NA BAZIE AZOTANU AMONU**

Spis treści

- Rozdział 1 Metoda obróbki cieplnej próbki nawozu do oznaczania retencji oleju
- Rozdział 2 Oznaczanie retencji oleju
- Rozdział 3 Oznaczanie składników palnych
- Rozdział 4 Oznaczanie wartości pH
- Rozdział 5 Oznaczanie uziarnienia
- Rozdział 6 Oznaczanie chloru jako jonu chlorkowego metodą miareczkowania potencjometrycznego
- Rozdział 7 Oznaczanie miedzi metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej
- Rozdział 8 Oznaczanie odporności na detonację

Rozdział 1

METODA OBRÓBKI CIEPLNEJ PRÓBKII NAWOZU DO OZNACZANIA RETENCJI OLEJU

1. DZIEDZINA I ZAKRES STOSOWANIA

W rozdziale opisano metodę obróbki cieplnej próbki nawozu azotowego o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu do oznaczania retencji oleju.

2. ZASADA METODY

Metoda polega na ogrzewaniu badanej próbki od temperatury otoczenia do temperatury 50°C i utrzymywaniu w tej temperaturze przez 2 godz (faza w temperaturze 50°C), a następnie schłodzeniu próbki do temperatury 25°C i utrzymywaniu w tej temperaturze przez 2 godz (faza w temperaturze 25°C). Dwie kolejne fazy, jedna w temperaturze 50°C i druga w temperaturze 25°C, tworzą razem cykl obróbki cieplnej. Po poddaniu badanej próbki dwóm takim cyklom powinna być ona przechowywana w temperaturze $20 \pm 3^\circ\text{C}$ do czasu oznaczania retencji oleju.

3. APARATURA

Standardowy sprzęt laboratoryjny, w szczególności:

3.1. Łaźnie wodne termostatowane odpowiednio w temperaturze $25 \pm 1^\circ\text{C}$ i $50 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.2. Kolby Erlenmeyera o pojemności 150 ml.

4. SPOSÓB WYKONANIA

Badaną próbkę o masie 70 ± 5 g umieścić w kolbie Erlenmeyera i zamknąć korkiem. Co 2 godz przekładać kolbę z łaźni o temperaturze 50°C do łaźni o temperaturze 25°C i z powrotem. Wodę w każdej łaźni utrzymywać w stałej temperaturze i w ciągłym ruchu, szybko mieszając, tak aby poziom wody w łaźni znajdował się powyżej poziomu próbki w kolbie. Zabezpieczyć korek przed kondensacją pary wodnej za pomocą przykrywki z gumy piankowej.

Rozdział 2

OZNACZANIE RETENCJI OLEJU

1. DZIEDZINA I ZAKRES STOSOWANIA

W rozdziale opisano metodę oznaczania retencji oleju w nawozach azotowych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

Metodę stosuje się zarówno do nawozów z granulacji wieżowej, jak i granulowanych w inny sposób, które nie zawierają materiałów rozpuszczalnych w oleju.

2. OBJAŚNIENIE

Retencja oleju: ilość oleju napędowego zatrzymana przez nawóz w określonych warunkach, wyrażona jako procent masy.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na całkowitym zanurzeniu badanej próbki w oleju napędowym na określony czas, a następnie odsączeniu nadmiaru oleju w określonych warunkach i oznaczeniu przyrostu masy próbki.

4. ODCZYNNIK

Olej napędowy o następujących parametrach:

- lepkość maksymalna : 5 mPas w temperaturze 40°C
- gęstość : 0,8-0,85 g/ml w 20°C
- zawartość siarki : $\leq 1,0$ % (m/m)
- popiół : $\leq 0,1$ % (m/m).

5. APARATURA I PRZYRZĄDY

Standardowy sprzęt laboratoryjny oraz:

5.1. **Waga**, o dokładności ważenia do 0,01 g.

5.2. **Zlewki** o pojemności 500 ml.

5.3. **Lejek z tworzywa sztucznego**, najlepiej o cylindrycznych ściankach na górnym końcu, o średnicy około 200 mm.

5.4. **Sito kontrolne** o wymiarze oczek 0,5 mm, dopasowane do lejka (5.3.).

U w a g a: Rozmiar lejka i sita powinien być taki, aby tylko kilka granulek leżało jedna na drugiej i aby olej mógł przeciekać swobodnie.

5.5. **Bibuła filtracyjna** do szybkiej filtracji, marszczona, miękka, o ciężarze 150 g/m².

5.6. **Papier chłonny** (jakość laboratoryjna).

6. SPOSÓB WYKONANIA

Przeprowadzić dwa oddzielne oznaczenia w krótkim odstępie czasu, dla oddzielnych porcji tej samej próbki do badań.

- 6.1.** Usunąć cząsteczki poniżej 0,5 mm, używając sita (5.4). Odważyć około 50 g próbki z dokładnością do 0,01 g i przenieść do zlewki (5.2.). Dodać tyle oleju napędowego (4.), aby granulki były całkowicie przykryte, i ostrożnie zamieszać, aby mieć pewność, że powierzchnia wszystkich granulek jest całkowicie zwilżona. Przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i odstawić na 1 godz w temperaturze $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- 6.2.** Przesączyć zawartość zlewki przez lejek (5.3.) zawierający sito (5.4.). Pozostawić granulki zatrzymane na sicie na 1 godz w celu usunięcia nadmiaru oleju.
- 6.3.** Na gładkiej powierzchni położyć jeden na drugim, dwa arkusze bibuły filtracyjnej (5.5.) (około 500 mm × 500 mm). Aby zapobiec staczaniu się granulek, zagiąć ku górze brzegi obu arkuszy. Na środku arkuszy umieścić dwie warstwy papieru chłonnego (5.6.). Zawartość sita (5.4.) przenieść na papier i za pomocą pędzelka równomiernie rozprowadzić granulki. Po upływie 2 min granulki zsypać na rozłożone arkusze bibuły filtracyjnej, ponownie równomiernie rozprowadzić i przykryć dwoma arkuszami bibuły o zagiętych ku górze brzegach. Wałkować granulki między arkuszami bibuły ruchem kolistym, lekko przyciskając. Wykonać po cztery pełne koła, najpierw w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara, a następnie w kierunku przeciwnym. Po każdym ośmiu kołach zsypać na środek te granulki, które stoczyły się na brzegi. Operacje powtórzyć trzykrotnie (24 koła).
Pod spód arkusza z próbką włożyć ostrożnie świeży arkusz bibuły filtracyjnej i zsypać na niego granulki. Przykryć granulki świeżym arkuszem bibuły i powtórzyć wyżej opisane czynności. Następnie granulki przenieść do wytarowanego naczynka wagowego i zważyć z dokładnością do 0,01 g w celu określenia masy zatrzymanego oleju.
- 6.4.** Jeżeli ilość zatrzymanego oleju napędowego w próbce będzie wyższa niż 2,00 g, operację wałkowania należy powtórzyć, używając świeżych arkuszy bibuły filtracyjnej i postępując zgodnie z (6.3.) Wykonać dwa razy po osiem ruchów kolistych i jeden raz zsypać granulki na środek arkusza, następnie próbkę ponownie zważyć.

7. WYRAŻANIE WYNIKÓW

Retencję oleju, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Retencja oleju (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

gdzie:

- m_1 - masa przesianej próbki wzięta do oznaczania (6.1.), g
- m_2 - masa próbki po wykonaniu oznaczania zgodnie z (6.3.) lub (6.4.), jako wynik ostatniego ważenia, g.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną dwóch oddzielnych oznaczeń.

Rozdział 3

OZNACZANIE SKŁADNIKÓW PALNYCH

1. DZIEDZINA I ZAKRES STOSOWANIA

W rozdziale opisano metodę oznaczania zawartości składników palnych w nawozach azotowych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

2. ZASADA METODY

Metoda polega na usunięciu dwutlenku węgla pochodzącego z dodatków nieorganicznych za pomocą kwasu siarkowego i utlenieniu związków organicznych za pomocą trójtlenku chromu w obecności kwasu siarkowego. Utworzony dwutlenek węgla absorbuje się w roztworze wodorotlenku baru. Powstały osad rozpuszcza się w roztworze kwasu chlorowodorowego, którego nadmiar odmiareczkuje się mianowanym roztworem wodorotlenku sodu.

3. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

3.1. **Trójtlenek chromu** (CrO_3) cz.d.a.

3.2. **Kwas siarkowy**, roztwór 60% (V/V).

Do zlewki o pojemności 1 l wlać 360 ml wody i ostrożnie dodać 640 ml kwasu siarkowego o $d = 1,83 \text{ g/ml}$.

3.3. **Azotan srebra**, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l.

3.4. **Wodorotlenek baru**

Odważyć 15 g wodorotlenku baru [$\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$] i całkowicie rozpuścić w gorącej wodzie. Zostawić do schłodzenia i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 1 l. Dopełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć przez sącze z bibuły karbowanej.

3.5. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l.

3.6. **Wodorotlenek sodu**, roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l.

3.7. **Błękit bromofenolowy**, wskaźnik, roztwór wodny o stężeniu 0,4 g/l.

3.8. **Fenolofaleina**, wskaźnik, roztwór o stężeniu 2 g/l w alkoholu etylowym 60% (V/V).

3.9. **Wapno sodowane** o uziarnieniu 1,0-1,5 mm.

3.10. **Woda destylowana**, świeżo zagotowana w celu usunięcia dwutlenku węgla.

4. APARATURA I PRZYRZĄDY

Standardowy sprzęt laboratoryjny, w tym:

4.1. **Tygiel filtracyjny** ze spiekem szklanym nr 4 (średnica porów 5-15 μm), o średnicy 20 mm i wysokości całkowitej 50 mm.

4.2. **Butla ze sprężonym azotem**

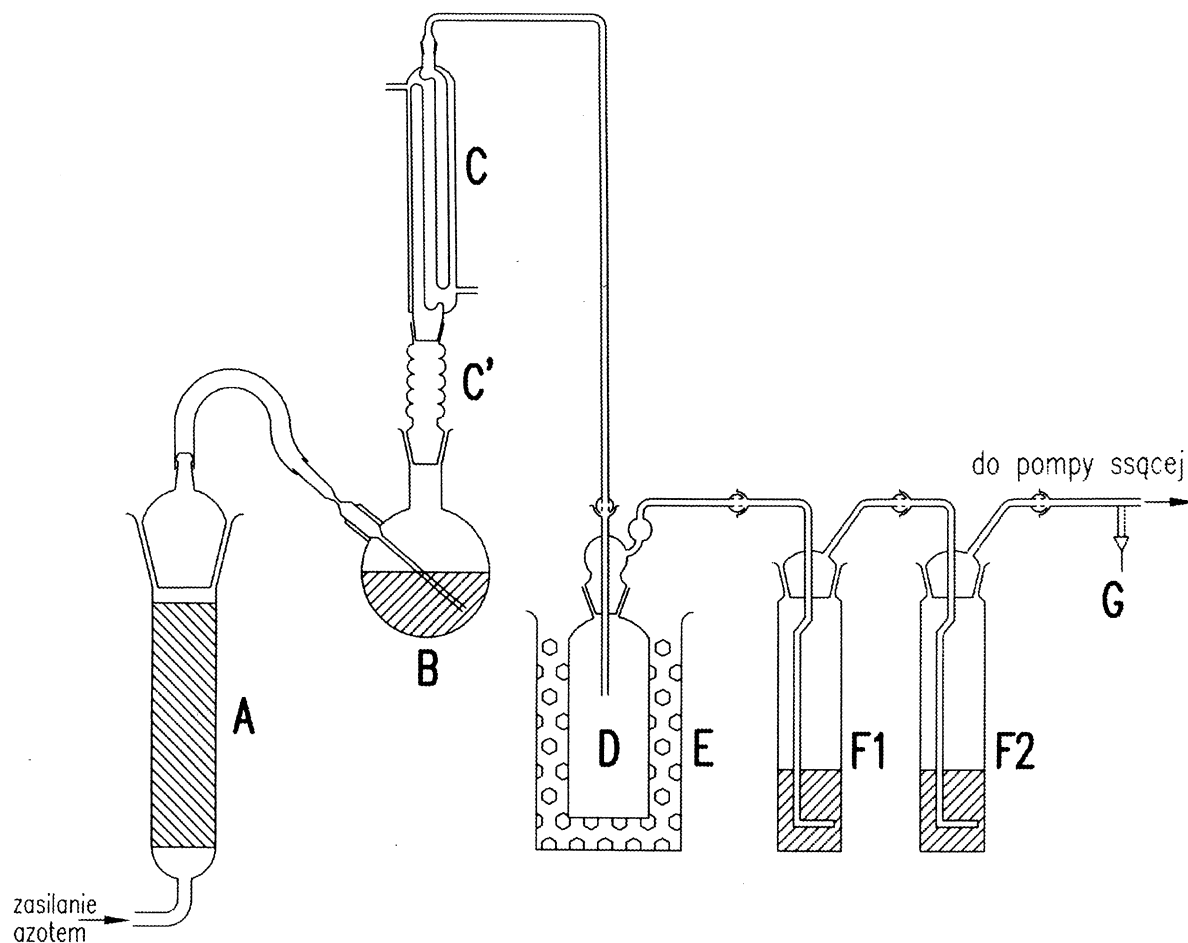
- 4.3. Zestaw aparatury do oznaczania zawartości składników palnych** (rys. 9), w skład którego wchodzi następujące elementy, połączone, na ile to możliwe, za pomocą szlifów kulistych:
- (A) Rurka absorpcyjna o długości około 200 mm i średnicy 30 mm wypełniona wapnem sodowanym (3.9.) zamknięta za pomocą zatyczek z włókna szklanego.
 - (B) Kolba reakcyjna okrągłodenna o pojemności 500 ml z boczną szyjką.
 - (C') Kolumna rektyfikacyjna typu Vigreux o długości około 150 mm.
 - (C) Chłodnica wodna dwupowierzchniowa o długości 200 mm.
 - (D) Płuczka Drechsela do ewentualnego pochłaniania nadmiaru kwasu powstającego w czasie destylacji.
 - (E) Łaźnia lodowa do chłodzenia płuczki Drechsela.
 - (F₁ i F₂) Płuczki absorpcyjne o średnicy od 32 mm do 35 mm, których dystrybutor gazu zawiera krążek o średnicy 10 mm ze spiekanej szkła o małej porowatości.
 - (G) Pompa ssąca oraz urządzenie do regulacji ssania zawierające trójnik szklany w kształcie litery T włączony do zestawu, którego boczne ramię jest podłączone do cienkiej rurki kapilarnej za pomocą krótkiego gumowego węża zaopatrzonego w ściskacz śrubowy.

U w a g a: Stosowanie wrzącego roztworu kwasu chromowego w aparacie pod obniżonym ciśnieniem jest operacją niebezpieczną i wymaga zachowania odpowiednich środków bezpieczeństwa.

5. WYKONANIE OZNACZANIA

5.1. Usuwanie węglanów

Z próbki do badań odważyć około 10 g nawozu z dokładnością do 0,001 g. Odważkę umieścić w kolbie reakcyjnej (B). Dodać 100 ml kwasu siarkowego (3.2.). Rozpuścić granulki nawozu w czasie około 10 min, w temperaturze pokojowej. Zestawić aparaturę wg rysunku 9: poprzez jednokierunkowe urządzenie przepływowe, zawierające 5-6 mm rtęci, podłączyć jeden koniec rurki absorpcyjnej (A) do butli ze sprężonym azotem (4.2.), natomiast drugi koniec do rurki kapilarnej umieszczonej w bocznej szyjce kolby reakcyjnej. Zamontować kolumnę rektyfikacyjną Vigreux (C') oraz chłodnicę wodną (C) z zasilaniem w wodę chłodzącą. Uregulować strumień azotu tak, aby zapewnić jego umiarkowany przepływ przez roztwór. Doprowadzić roztwór do temperatury wrzenia i ogrzewać jeszcze przez 2 min. Po tym czasie nie powinny się już wydzielać pęcherzyki CO₂. Jeśli pęcherzyki będą widoczne, kontynuować ogrzewanie jeszcze przez 30 min. Zostawić roztwór do schłodzenia na co najmniej 20 min, nie wyłączając przepływu azotu. Po ochłodzeniu roztworu podłączyć kolejno: rurkę chłodnicy (C) do płuczki Drechsela (D), a tę z kolei do płuczek absorpcyjnych F₁ i F₂, nie wyłączając przepływu azotu przez roztwór podczas pracy zestawu. Do każdej z płuczek absorpcyjnych wprowadzić szybko po 50 ml roztworu wodorotlenku baru (3.4.). Przedmuchiwać zestaw strumieniem azotu przez około 10 min. Po tym czasie roztwór w płuczkach powinien pozostać klarowny. Jeśli tak nie jest, proces usuwania węglanów należy powtórzyć.

**Rysunek 9****Zestaw aparatury do oznaczania zawartości składników palnych**

A – rurka absorpcyjna wypełniona wapnem sodowanym

B – kolba reakcyjna

C' – kolumna rektyfikacyjna typu Vigreux

C – chłodnica dwupowierzchniowa, długości 200 mm

D – płuczka Drechsela, o pojemności 250 ml

E – łaźnia lodowa

F1 i F2 – płuczki absorpcyjne, średnicy od 32 mm do 35 mm zamykane szlifem kulistym

G – urządzenie regulujące ssanie

5.2. Utlenianie i absorpcja

Odłączyć rurkę doprowadzającą azot do kolby reakcyjnej i przez boczną szyjkę dodać 20 g trójtlenku chromu (3.1.) oraz 6 ml roztworu azotanu srebra (3.3.). Podłączyć aparat do pompy ssącej i wyregulować przepływ azotu, tak aby regularny strumień pęcherzyków gazu przechodził przez płuczki F₁ i F₂.

Zawartość kolby reakcyjnej (B) ogrzać do wrzenia i utrzymywać w tym stanie przez 1,5 godz. Konieczne może okazać się wyregulowanie zaworu ssania (G), aby sterować przepływem azotu, w przypadku gdyby węglan baru wytrącony podczas oznaczania spowodował zatkanie krawków ze spiekami szklanymi.

Jeżeli absorpcja została przeprowadzona prawidłowo, roztwór wodorotlenku baru w płuczce F₂ powinien pozostać klarowny. W przeciwnym razie oznaczanie należy powtórzyć. Przerwać ogrzewanie i rozmontować aparaturę. W celu usunięcia węglanu baru rurki ze spiekami szklanymi przemyć wodą wewnątrz i z zewnątrz. Wodę z przemywania zbierać w odpowiedniej płuczce. Rurki umieścić w zlewce, o pojemności 600 ml, która będzie dalej stosowana w toku oznaczania.

Zawartość płuczki F₂, a następnie płuczki F₁ szybko przesączyć pod próżnią, stosując tygiel ze spiekami szklanymi. Zebrać osad przepłukując płuczki wodą (3.10.). Osad w tyglu przemyć 50 ml wody. Tygiel z osadem umieścić we wcześniej stosowanej zlewce o pojemności 600 ml, i dodać około 100 ml wody. Do płuczek wlać po 50 ml przegotowanej wody i przepuszczać azot przez 5 min. Wodę z przemywania dołączyć do zlewki. Powtórzyć tę operację jeszcze raz, aby mieć pewność, że płuczki zostały wypłukane dokładnie.

5.3. Oznaczanie zawartości węglanów pochodzących z dodatków organicznych

Do zlewki z tygłem dodać 5 kropli fenoloftaleiny (3.8.). Roztwór zabarwi się na czerwono. Następnie miareczkować roztworem kwasu chlorowodorowego (3.5.) do zaniku barwy. Zawartość zlewki wraz z tygłem dobrze zamieszać, aby upewnić się, że zabarwienie nie pojawi się ponownie. Dodać 5 kropli błękitu bromofenolowego i miareczkować roztworem kwasu chlorowodorowego do uzyskania żółtego zabarwienia. Następnie dodać jeszcze 10 ml tego samego roztworu kwasu. Ogrzać roztwór do wrzenia, utrzymując w tym stanie najwyżej 1 min. Sprawdzić ostrożnie, czy osad się rozpuścił. Zostawić do schłodzenia, po czym odmiareczkować nadmiar kwasu roztworem wodorotlenku sodu (3.6.).

6. PRÓBA ŚLEPA

Stosować ten sam sposób postępowania oraz te same odczynniki dodawane w tych samych ilościach, lecz bez dodatku badanej próbki.

7. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Zawartość składników palnych (C) w przeliczeniu na węgiel, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$C (\%) = 0,06 \times \frac{V_1 - V_2}{m}$$

gdzie:

m - masa próbki wziętej do oznaczania, g

V₁ - całkowita objętość 0,1 mol/l roztworu kwasu chlorowodorowego dodanego po zmianie koloru fenoloftaleiny, ml

V₂ - objętość 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu użyta do odmiareczkowania nadmiaru kwasu, ml.

Rozdział 4

OZNACZANIE WARTOŚCI pH

1. DZIEDZINA I ZAKRES ZASTOSOWANIA

W rozdziale opisano metodę pomiaru wartości pH roztworu nawozu azotowego o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

2. ZASADA METODY

Metoda polega na pomiarze pH roztworu azotanu amonu za pomocą pehametru.

3. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

Woda destylowana lub zdemineralizowana, nie zawierająca dwutlenku węgla.

3.1. Roztwór buforowy o pH= 6,88 w temperaturze 20°C

Rozpuścić $3,40 \pm 0,01$ g dwuwodoroortofosforanu potasu (KH_2PO_4) w około 400 ml wody. Następnie rozpuścić $3,55 \pm 0,01$ g wodoroortofosforanu disodu (Na_2HPO_4) w około 400 ml wody. Oba roztwory przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 l i dopełnić do 1 l. Roztwór przechowywać w szczelnie zamkniętej butelce.

3.2. Roztwór buforowy o pH = 4,00 w temperaturze 20°C

Rozpuścić w wodzie $10,21 \pm 0,01$ g wodoroftalanu potasu ($\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$), przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 l. Roztwór przechowywać w szczelnie zamkniętej butelce.

3.3. *Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów buforowych.*

4. APARATURA

4.1. Pehametr o dokładności pomiaru do 0,05 jednostki pH, wyposażony w elektrody szklaną i kalomelową.

5. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

5.1. Kalibrowanie pehametru

Wykalibrować pehametr (4.1.) w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$, stosując roztwory buforowe (3.1.), (3.2.) lub (3.3.). Nad powierzchnią roztworu buforowego przepuszczać ostrożnie strumień azotu i utrzymywać go przez całe badanie.

5.2. Oznaczanie

10 g nawozu przenieść do zlewki o pojemności 250 ml i dodać 100 ml wody. Po rozpuszczeniu usunąć substancje nierozpuszczalne przez sączenie, dekantację lub odwirowanie. Zmierzyć wartość pH klarownego roztworu w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$, stosując sposób postępowania taki, jak przy kalibrowaniu pehametru.

6. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Wyniki oznaczania wyrazić w jednostkach pH, z dokładnością do 0,1 jednostki, i podać temperaturę, w której przeprowadzono oznaczanie.

Rozdział 5

OZNACZANIE UZIARNIENIA

1. DZIEDZINA I ZAKRES STOSOWANIA

W rozdziale opisano metodę oznaczania uziarnienia nawozu azotowego o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

2. ZASADA METODY

Metoda polega na mechanicznym lub ręcznym przesiewaniu badanej próbki przez zestaw trzech sit, a następnie zważeniu odsiewów z każdego sita oraz z naczynia zbierającego i obliczeniu procentowej zawartości poszczególnych frakcji.

3. APARATURA I PRZYRZĄDY

- 3.1. **Sita kontrolne** o średnicy 200 mm, tkane z drutu, o wymiarze oczek 2,0 mm, 1,0 mm i 0,5 mm, z przykrywką i naczyniem zbierającym.
- 3.2. **Waga** o dokładności ważenia do 0,1 g.
- 3.3. **Wstrząsarka mechaniczna** do sit (o ile jest dostępna) umożliwiająca wprowadzanie badanej próbki w ruch zarówno pionowy, jak i poziomy.

4. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

- 4.1. Próbkę końcową podzielić na reprezentatywne porcje o masie około 100 g.
- 4.2. Zważyć jedną z tak otrzymanych porcji z dokładnością do 0,1 g.
- 4.3. Ustawić zestaw sit w kolejności: naczynie zbierające, a następnie sita 0,5 mm, 1,0 mm i sito 2,0 mm. Umieścić zważoną porcję nawozu na górnym sicie i założyć pokrywę.
- 4.4. Wstrząsać sita ręcznie lub mechanicznie, wykonując ruch zarówno pionowy, jak i poziomy. Jeśli oznaczanie wykonuje się ręcznie, od czasu do czasu uderzać lekko w bok sit. Kontynuować proces przesiewania przez 10 min lub do czasu, gdy ilość nawozu przechodząca przez każde sito w ciągu 1 min jest mniejsza niż 0,1 g.
- 4.5. Zdjąć kolejno sita z zestawu, zebrać materiał zatrzymany na sitach i, jeśli to konieczne, delikatnie przejechać miękką szczotką z odwrotnej strony sit.
- 4.6. Zważyć materiał zatrzymany na każdym sicie oraz w naczyniu zbierającym z dokładnością do 0,1 g.

5. WYRAŻANIE WYNIKÓW

- 5.1. Obliczyć procentowy udział poszczególnych frakcji w stosunku do sumy mas wszystkich frakcji.
 - Obliczyć procentową zawartość nawozu w naczyniu zbierającym (tj. poniżej 0,5 mm): A%.
 - Obliczyć procentową zawartość odsiewu na sicie o wymiarze oczek 0,5 mm: B%.

- Obliczyć procentową zawartość przesiewu przez sito o wymiarze oczek 1,0 mm: (A+B)%.
- Suma mas wszystkich frakcji nie powinna różnić się od pierwotnej masy wsadu więcej niż 2%.

5.2. Należy przeprowadzić co najmniej dwa oddzielne oznaczenia. Poszczególne wyniki nie powinny się różnić więcej niż : dla A – 1,0% wartości bezwzględnej, dla B - 1,5 % wartości bezwzględnej.
Jeśli różnica jest większa, oznaczenie należy powtórzyć.

6. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Podać średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń dla A i dla A+B.

Rozdział 6

OZNACZANIE CHLORU JAKO JONU CHLORKOWEGO METODĄ MIARECZKOWANIA POTENCJOMETRYCZNEGO

1. DZIEDZINA I ZAKRES STOSOWANIA

W rozdziale opisano metodę oznaczania zawartości chloru (jako jonu chlorkowego) w nawozach azotowych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

2. ZASADA METODY

Metoda polega na oznaczaniu jonów chlorkowych zawartych w badanym roztworze za pomocą miareczkowania potencjometrycznego mianowanym roztworem azotanu srebra w środowisku kwaśnym.

3. ODCZYNNIKI I ROZTWORY

Woda destylowana lub zdemineralizowana, nie zawierająca jonów chlorkowych.

3.1. Aceton

3.2. Stężony kwas azotowy (gęstość w 20°C = 1,40 g/ml).

3.3. Azotan srebra, roztwór podstawowy o stężeniu 0,1 mol/l. Roztwór przechowywać w butelce z ciemnego szkła.

3.4. Azotan srebra, roztwór roboczy o stężeniu 0,004 mol/l, przygotowany bezpośrednio przed użyciem.

3.5. Chlorek potasu, roztwór roboczy o stężeniu 0,1 mol/l. 3,7276 g chlorku potasu cz.d.a., wysuszonego uprzednio w ciągu 1 godz w suszarce, w temperaturze 130°C, i schłodzonego w ekzykatorze do temperatury otoczenia, rozpuścić w niewielkiej ilości wody. Roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.

3.6. Chlorek potasu, roztwór roboczy o stężeniu 0,004 mol/l, przygotowany przed użyciem.

4. APARATURA I PRZYRZĄDY

4.1. Potencjometr ze srebrową elektrodą wskaźnikową i kalomelową elektrodą porównawczą, o dokładności pomiaru 2 mV, obejmujący zakres od – 500 mV do +500 mV.

4.2. Klucz elektrolityczny wypełniony nasyconym roztworem azotanu potasu, podłączony do elektrody kalomelowej (4.1.), zaopatrzony na końcach w porowate zatyczki.

U w a g a: Klucz elektrolityczny nie jest konieczny, jeśli stosuje się elektrody siarczanowo-rtęciową i srebrową.

4.3. Mieszadło magnetyczne pokryte teflonem.

4.4. Mikrobiureta z cienko zakończoną końcówką i podziałką co 0,01 ml.

5. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

5.1. Ustalanie miana roztworu azotanu srebra

Do dwóch niskich zlewek o pojemności 250 ml odmierzyć 5 ml i 10 ml roztworu roboczego chlorku potasu (3.6.). Wykonać miareczkowanie zawartości każdej zlewki. Dodać po 5 ml roztworu kwasu azotowego (3.2.), 120 ml acetonu (3.1.) i tyle wody, aby całkowita objętość wynosiła około 150 ml. Mieszadło magnetyczne (4.3.) umieścić w zlewce i uruchomić. Elektrode srebrową (4.1) oraz wolny koniec klucza elektrolitycznego (4.2) zanurzyć w roztworze. Elektrody podłączyć do potencjometru (4.1.) i po sprawdzeniu wyzerowania aparatu, zanotować wartość potencjału wyjściowego.

Miareczkować za pomocą mikrobiurety (4.4.), dodając początkowo 4 lub 9 ml roztworu azotanu srebra, w zależności od ilości stosowanego roztworu wzorcowego chlorku potasu. Kontynuować dodawanie roztworu azotanu srebra, po 0,1 ml do roztworów o stężeniu 0,004 mol/l i po 0,05 ml do roztworów o stężeniu 0,1 mol/l. Po każdym dodaniu odczekać do czasu ustabilizowania się potencjału.

Sporządzić tabelę, w pierwszej kolumnie wpisać dodane objętości roztworu azotanu srebra, w drugiej odpowiadające im wartości potencjału, w trzeciej kolejne przyrosty (Δ_1E) potencjału E , w czwartej dodatnie lub ujemne różnice (Δ_2E) między przyrostami potencjału (Δ_1E). Koniec miareczkowania odpowiada dodaniu porcji 0,1 ml lub 0,05 ml (V_1) roztworu azotanu srebra, która daje maksymalną wartość (Δ_1E).

Objętość (V_{eq}) roztworu azotanu srebra odpowiadającą końcowi reakcji obliczyć ze wzoru:

$$V_{eq} = V_0 + (V_1 \times \frac{b}{B})$$

gdzie:

- V_0 - całkowita objętość roztworu azotanu srebra bezpośrednio niższa od objętości, która daje maksymalny przyrost Δ_1E , ml
- V_1 - objętość ostatniej dodanej porcji roztworu azotanu srebra (0,1 lub 0,05 ml), ml
- b - ostatnia dodatnia wartość potencjału Δ_2E , mV
- B - suma wartości bezwzględnych ostatnich dodatnich wartości Δ_2E i pierwszej ujemnej wartości Δ_2E (patrz przykład w tabeli 1), mV.

5.2. Próba ślepa

Przeprowadzić próbę ślepa i uwzględnić ją przy obliczaniu wyniku końcowego. Wynik V_4 próby ślepej przeprowadzonej na odczytnikach bez dodatku badanej próby oblicza się, w mililitrach, ze wzoru:

$$V_4 = 2V_3 - V_2$$

gdzie:

- V_2 - objętość (V_{eq}) roztworu azotanu srebra użyta do miareczkowania 10 ml roztworu roboczego chlorku potasu, ml
- V_3 - objętość (V_{eq}) roztworu azotanu srebra użyta do miareczkowania 5 ml roztworu roboczego chlorku potasu, ml.

5.3. Analiza sprawdzająca

Próba ślepa może jednocześnie służyć do sprawdzenia sprawności aparatu i poprawności oznaczania.

5.4. Oznaczanie

Odważyć 10-20 g próbki nawozu z dokładnością do 0,01 g. Przenieść ilościowo do zlewki o pojemności 250 ml. Dodać 20 ml wody, 5 ml roztworu kwasu azotowego (3.2.), 120 ml acetonu (3.1.) i tyle wody, aby całkowita objętość wynosiła około 150 ml. Umieścić zlewkę na mieszadle magnetycznym i uruchomić je. Zanurzyć w roztworze elektrodę srebrową (4.1.) i wolny koniec klucza elektrolitycznego (4.2.), podłączyć elektrody do potencjometru (4.1.) i po sprawdzeniu punktu zerowego aparatu zapisać wartość potencjału wyjściowego. Miareczkować dodając mikrobiuretą porcje po 0,1 ml roztworu roboczego azotanu srebra (4.4.). Po każdym dodaniu odczekać do ustabilizowania się potencjału. Dalej postępować zgodnie z (5.1.).

6. WYRAŻENIE WYNIKÓW

Zawartość chloru jako jonu chlorkowego (Cl), w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Cl (\%)} = \frac{0,03545 \times T \times (V_5 - V_4) \times 100}{m}$$

gdzie:

T - stężenie roztworu azotanu srebra użytego do miareczkowania, mol/l,

V_4 - objętość roztworu azotanu srebra użyta do zmiareczkowania próby ślepej (wg 5.2.), ml

V_5 - objętość roztworu azotanu srebra użyta do zmiareczkowania badanej próbki, ml

m - masa badanej próbki, g.

0,03545 - milirównoważnik chloru (Cl), g/mmol.

Tabela 4

Przykładowe obliczenia V_{eq}

Objętość roztworu azotanu srebra, V [ml]	Potencjał, E [mV]	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
4,80	176	35	
4,90	211	72	+ 37
5,00	283	23	- 49
5,10	306	13	- 10
5,20	319		

$$V_{eq} = 4,9 + 0,1 \times \frac{37}{37 + 49} = 4,943$$

Rozdział 7

OZNACZANIE MIEDZI METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

1. DZIEDZINA I ZAKRES STOSOWANIA

W rozdziale opisano metodę oznaczania zawartości miedzi w nawozach azotowych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

2. ZASADA METODY

Próbkę rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie chlorowodorowym, a zawartość miedzi oznacza się za pomocą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

3. ODCZYNNIKI

3.1. **Kwas chlorowodorowy**, $d = 1,18$ g/ml.

3.2. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór o stężeniu 6 mol/l.

3.3. **Kwas chlorowodorowy**, roztwór o stężeniu 0,5 mol/l.

3.4. **Azotan amonu**

3.5. **Nadtlenek wodoru**, roztwór 30%.

3.6. **Roztwór wzorcowy podstawowy miedzi**

Odważyć z dokładnością do 0,001 g 1 g czystej miedzi, rozpuścić w 25 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (3.2.), dodać porcjami 5 ml nadtlenku wodoru (3.5.) i rozcieńczyć wodą do 1 l. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1000 μg miedzi (Cu).

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych miedzi.

3.6.1. **Roztwór wzorcowy roboczy miedzi**

Rozcieńczyć wodą 10 ml roztworu wzorcowego (3.6.) do objętości 100 ml, a następnie 10 ml tak otrzymanego roztworu ponownie rozcieńczyć wodą do 100 ml. 1 ml tak rozcieńczonego roztworu zawiera 10 μg (Cu). Roztwór roboczy przygotowywać tuż przed użyciem.

4. APARATURA

4.1. **Spektrofotometr do absorpcji atomowej** wyposażony w lampę z katodą miedziową emitującą promieniowanie o długości fali 324,8 nm.

5. SPOSÓB POSTĘPOWANIA

5.1. **Przygotowanie roztworu do analizy**

Odważyć 25 g badanej próbki z dokładnością do 0,001 g, umieścić w zlewce o pojemności 400 ml i dodać ostrożnie 20 ml kwasu chlorowodorowego (3.1.) (może wydzielić się gwałtownie dwutlenek węgla). Jeśli to konieczne, dodać jeszcze tego samego roztworu kwasu. Gdy ustanie burzliwa reakcja, zawartość zlewki odparować do sucha na łaźni wodnej, od czasu do czasu mieszając szklaną bagietką. Dodać 15 ml roztworu kwasu chlorowodoro-

wego o stężeniu 6 mol/l i 120 ml wody. Roztwór zamieszać bagietką, pozostawiając ją w zlewce. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i zawartość gotować łagodnie do całkowitego rozpuszczenia próbki, następnie ochłodzić i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, przemywając zlewkę 5 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (3.6.) i dwukrotnie 5 ml wrzącej wody. Następnie dopełnić do kreski kwasem chlorowodorowym o stężeniu 0,5 mol/l (3.3.) i ostrożnie wymieszać.

Przesączyć przez sącdek z bibuły nie zawierającej miedzi (Whatman 541 lub równoważny), odrzucając pierwsze 50 ml przesącza.

5.2. **Roztwór próby ślepej**

Przygotować roztwór próby ślepej wg (5.1.), a otrzymany wynik uwzględnić w obliczeniach końcowych.

5.3. **Wykonanie oznaczania**

5.3.1. **Przygotowanie roztworu badanej próbki i próby ślepej**

Rozcieńczyć roztwór badanej próbki (5.1.) i próby ślepej (5.2.) roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (3.3.) do stężenia miedzi w optymalnym zakresie pomiarowym spektrofotometru.

5.3.2. **Przygotowanie serii roztworów wzorcowych**

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio 0,50,100,150 250 i 500 µl podstawowego roztworu miedzi (3.6.). Do każdej z kolb dodać taką ilość roztworu azotanu amonu (3.4.), aby końcowe stężenie w badanym roztworze wynosiło 10 mg/ml i dopełnić do 100 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (3.3.). Tak przygotowane roztwory zawierają odpowiednio:0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 i 5,0 mg/l miedzi.

5.4. **Pomiar**

Ustawić spektrofotometr (4.1.) na długość fali 324,8 nm, stosując utleniający płomień powietrzno-acetylenowy. Zasysać kolejno: roztwory wzorcowe (5.3.2.), roztwór badanej próbki oraz roztwór próby ślepej (5.3.1.), przemywając aparat wodą destylowaną pomiędzy kolejnymi zassaniami. Wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych wartości stężenia miedzi w poszczególnych roztworach wzorcowych, wyrażone w mg/l, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji.

Odczytać z krzywej wzorcowej zawartość miedzi w roztworze badanej próbki i w roztworze próby ślepej.

6. **WYRAŻENIE WYNIKÓW**

Zawartość miedzi, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Cu (\%)} = \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{m}$$

gdzie:

m - masa badanej próbki, g

m₁ - zawartość miedzi w objętości roztworu próbki pobranej do oznaczania, g

m₂ - zawartość miedzi w objętości roztworu próby ślepej, g.

Wynik otrzymany w procentach przeliczyć na mg Cu/kg.

Rozdział 8

OZNACZANIE ODPORNOŚCI NA DETONACJĘ

1. DZIEDZINA I ZAKRES STOSOWANIA

W rozdziale opisano metodę oznaczania odporności na detonację nawozów azotowych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

2. OBJAŚNIENIA

2.1. Odporność na detonację – odporność materiału na rozwój przemiany wybuchowej po zainicjowaniu pobudzaczem.

2.2. Pobudzaczn – ładunek kruszącego materiału wybuchowego używany do zainicjowania detonacji substancji mało wrażliwych.

3. ZASADA METODY

Metoda polega na określeniu zmiany wysokości ołowianych walców odwzorowujących, powstałej na skutek wybuchu ładunku nawozu zainicjowanego odpowiednim pobudzaczem. Badany nawóz, umieszczony w stalowej rurze, jest ułożony poziomo na opisanych walcach.

Przed oznaczaniem odporności na detonację nawóz poddaje się pięciu cyklom termicznym, polegającym na ogrzewaniu go do temperatury 50°C i schładzaniu do temperatury 25°C.

4. PRZYRZĄDY

Stosowane są następujące przyrządy:

a) rura stalowa bez szwu o wymiarach:

- średnica zewnętrzna: od 113,1 mm do 115,0 mm,
- grubość ścianki: od 5,0 mm do 6,5 mm,
- długość: od 1003 mm do 1007 mm.

Do jednego końca rury jest przyspawane stalowe dno o wymiarach 160 mm×160 mm i grubości od 5 mm do 6 mm; na drugim końcu rury są dwa prostopadłe do osi, przelotowe otwory o średnicy 4 mm; otwory rozmieszczone są naprzeciwko siebie, a ich środki znajdują się w odległości 4 mm od krawędzi rury;

b) walce z rafinowanego ołowiu, o czystości co najmniej 99,5%, o wymiarach:

- średnica: od 49 mm do 51 mm,
- wysokość: od 100 mm do 101 mm;

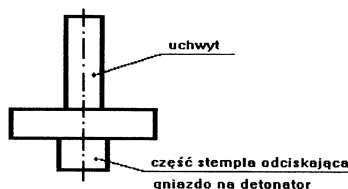
c) belka stalowa o parametrach:

- długość: co najmniej 1000 mm,
- wysokość: co najmniej 150 mm,
- szerokość: co najmniej 150 mm,
- masa: co najmniej 300 kg, jeżeli belka spoczywa na nieutwardzonym podłożu;

d) tuleja z tworzywa sztucznego lub kartonu, o parametrach:

- grubość ścianki: od 1,5 mm do 2,5 mm,
- średnica wewnętrzna: od 92 mm do 96 mm,

- wysokość: od 64 mm do 67 mm; wysokość powinna być tak dobrana, aby po wykonaniu pobudzacza, tuleja nie wystawała ponad drewniany krążek wg 4.e);
- e) krążek drewniany o wymiarach:
 - średnica: od 92 mm do 96 mm (powinna być dopasowana do wewnętrznej średnicy tulei wg 4.d),
 - wysokość: 20 mm,w środku krążka powinien być przelotowy otwór o średnicy 8 mm;
- f) pręt drewniany o wymiarach takich jak zapalnik wg 5.c);
- g) suwmiarka lub inny przyrząd pomiarowy o dokładności do 0,1 mm;
- h) znacznik do oznakowywania walców wg 4.b);
- i) taśma miernicza lub calówka, lub inny przyrząd mierniczy o zakresie co najmniej 1 m;
- j) kreda lub mazak lub inny przyrząd piszący po stali;
- k) drewniany stempel do ugniatania plastycznego materiału wybuchowego wg rys.10, który powinien mieścić się w tulei wg 4.d), a podczas ugniatania plastycznego materiału wybuchowego wg 5.a) odcisnąć gniazdo na detonator wg 5.b);

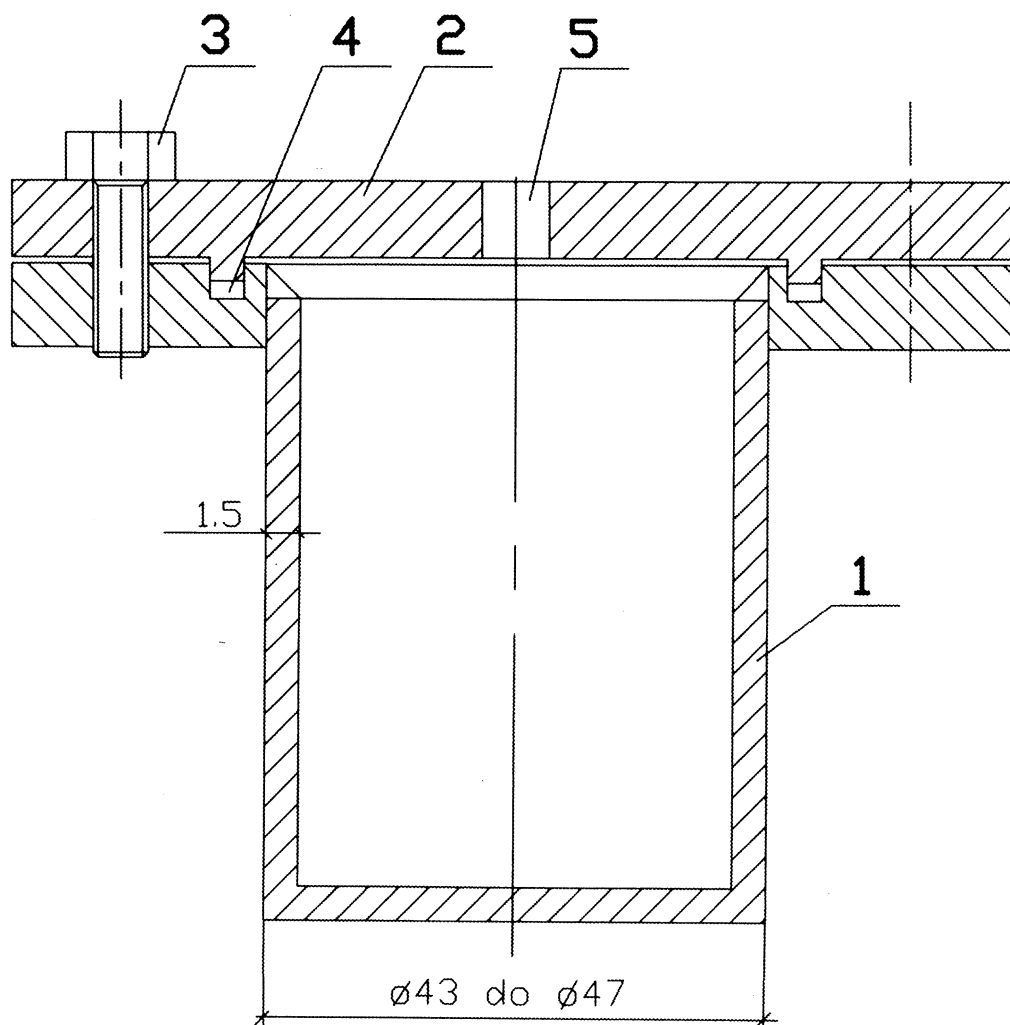


Rysunek 10

Stempel do ugniatania plastycznego materiału wybuchowego (przykład)

- l) młotek o masie od 750 g do 1000 g;
- m) taśma samoprzylepna;
- n) szufelka lub inny przyrząd do nasypywania nawozu;
- o) lejek do nasypywania nawozu;
- p) mała szufelka lub inny przyrząd do dosypywania lub ujmowania niewielkich ilości nawozu;
- q) waga o zakresie co najmniej od 10 kg do 25 kg i dokładności ważenia do 0,05 kg;
- r) kombinerki;
- s) zawleczki;
- t) kliny lub inne przyrządy uniemożliwiające staczanie się rury z walców;
- u) pojemniki wg rys. 11 do przygotowywania próbek nawozu wykonane ze stali nierdzewnej, wodoszczelne i umożliwiające pomiar temperatury w środku próbki; szerokość pojemników (odległość między zewnętrznymi powierzchniami) wynosi od 43 mm do 47 mm a grubość ścianek 1,5 mm; wysokość i długość pojemników powinna być dostosowana do wymiarów łaźni wodnej wg 4.w), a pojemność wystarczająca do umieszczenia nawozu w ilości umożliwiającej przeprowadzenie jednej próby;

- w) łaźnia wodna termostatowana w zakresie temperatur od 20°C do 51°C, umożliwiającą zmiany temperatury podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością co najmniej 10°C/h lub dwie łaźnie, z których jedna jest termostatowana w temperaturze 20°C, a druga w 51°C;
- x) miernik temperatury o zakresie co najmniej od 25°C do 50°C;
- y) zapalarka elektryczna dowolnego typu.



Rysunek 11

Pojemnik do przygotowywania próbek nawozu (przykład)

- 1 - pojemnik, 2 - pokrywa, 3 - śruba, 4 - uszczelka,
5 - otwór do pomiaru temperatury nawozu

5. MATERIAŁY

Stosowane są następujące materiały:

- a) plastyczny materiał wybuchowy o prędkości detonacji od 7300 m/s do 7700 m/s;
- b) detonator z prasowanego kruszącego materiału wybuchowego (np. z flegmatyzowanego heksogenu, flegmatyzowanego pentrytu, tetrylu), o masie od 10 g do 20 g; na środku czołowej powierzchni detonatora powinno znajdować się gniazdo o średnicy 8 mm (miejsce na zapalnik wg 5.c). Łączna masa plastycznego materiału wybuchowego i detonatora wynosi od 509 g do 511 g;
- c) zapalnik o sile wystarczającej do pobudzenia detonatora wg 5.b).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Próbkę nawozu umieścić w pojemniku wg 4.u). Pojemnik zamknąć w sposób zabezpieczający przed przedostaniem się wody do wnętrza. Wstawić pojemnik do łaźni wodnej wg 4.w). Poziom wody utrzymywać powyżej poziomu nawozu w pojemniku, zapewniając jej stałą cyrkulację. Ogrzać wodę do temperatury 51°C i utrzymywać w tej temperaturze. Temperaturę mierzyć w środku próbki nawozu. Ogrzać próbkę do temperatury 50°C. Próbkę pozostawić w łaźni przez jedną godzinę od chwili osiągnięcia temperatury 50°C (faza 50°C).

Po upływie tego czasu wodę, w łaźni ochłodzić do temperatury 20°C i utrzymywać w tej temperaturze. Ochłodzić próbkę do temperatury 25°C. Próbkę pozostawić w łaźni przez jedną godzinę od chwili osiągnięcia temperatury 25°C (faza 25°C).

Te dwie kolejne fazy w temperaturach 50°C i 25°C tworzą razem cykl termiczny.

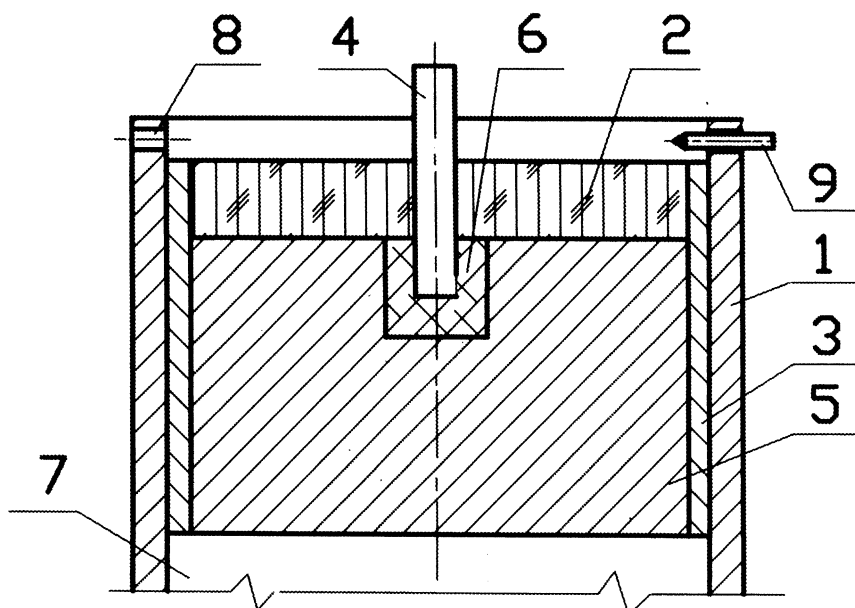
Ponownie ogrzać wodę, rozpoczynając kolejny cykl termiczny. Badaną próbkę nawozu poddać pięciu cyklom termicznym. W przypadku stosowania dwóch łaźni, wodę w jednej utrzymywać w temperaturze 51°C, a w drugiej w temperaturze 20°C. Pojemniki z nawozem przekładać z jednej do drugiej po zakończeniu każdej fazy 50°C/25°C.

Próbkę nawozu, po cyklach termicznych, do czasu wykonania oznaczenia odporności na detonację przechowywać w temperaturze od 17°C do 23°C.

7. WYKONANIE OZNACZANIA

7.1. Przygotowanie pobudzacza

Na poziomej powierzchni ustawić pionowo tuleję wg 4.d). Do środka tulei włożyć plastyczny materiał wybuchowy wg 5.a) i ugniatać go stemplem wg 4.k), tak aby wypełnił cały przekrój tulei. W gniazdo w plastycznym materiale wybuchowym włożyć detonator wg 5.b). Drewnianym krążkiem wg 4.e) przykryć materiał wybuchowy. Do tulei przymocować krążek taśmą samoprzylepną wg 4.l) przyklejoną na krzyż (nie zakrywać otworu w krążku). Za pomocą drewnianego pręta wg 4.f) zapewnić współosiowość otworu w krążku i gniazda w detonatorze. Pręt pozostawić w otworach. Wygląd pobudzacza przedstawia rys. 12.



Rysunek 12
Pobudzacze (ułożony na nawozie)

- 1- stalowa rura, 2 - drewniany krążek, 3 - tuleja, 4 - drewniany pręt, 5 - plastikowy materiał wybuchowy, 6 - detonator, 7 - nawóz, 8 - otwór na zawleczkę, 9 - zawleczka

7.2. Napelnienie rury i przygotowanie ładunku

Nawóz, pobudzacze i stalową rurę utrzymywać w temperaturze od 15°C do 25°C. Rurę wg 4.a) ustawić pionowo, umieszczając dnem na twardym płaskim podłożu. Wsypać do rury pierwszą porcję nawozu, wypełniając ją do około jednej trzeciej wysokości. Pięć razy unieść rurę (w pozycji pionowej) na wysokość 10 cm i spuścić na podłoże. Po każdym spuszczeniu ostukać rurę młotkiem wg 4.1); łącznie uderzyć w rurę dziesięć razy. Wsypać do rury drugą porcję nawozu, wypełniając ją do około dwóch trzecich wysokości. Powtórzyć opisane wyżej czynności. Wsypać do rury trzecią porcję nawozu. Dziesięć razy unieść rurę na wysokość 10 cm i spuścić na podłoże. Po każdym spuszczeniu ostukać rurę młotkiem; łącznie uderzyć w rurę dwadzieścia razy. Powierzchnia nawozu powinna być pozioma i znajdować się około 70 mm poniżej krawędzi rury.

Dodając lub ujmując niewielkie ilości nawozu tak skorygować jego poziom, aby drewniany krążek ułożonego następnie na nawozie pobudzacza wg (7.1.) znajdował się 6 mm poniżej krawędzi rury.

Pobudzacze ułożony krążkiem do góry włożyć do rury i ułożyć na nawozie. Plastikowy materiał wybuchowy powinien stykać się z nawozem całą czołową powierzchnią.

W otwory w rurze znajdujące się ponad pobudzaczem włożyć zawleczki wg 4.s) i odgiąć ich końce płasko na ściankę rury.

Dopuszcza się inny sposób zabezpieczenia pobudzacza przed przemieszczaniem, np. wkładając między rurę i pobudzacze niewielkie kliny.

Do czasu odpalenia ładunku utrzymywać temperaturę rury w zakresie od 15°C do 25°C.

7.3. Ułożenie ołowianych walców i ładunku

W sposób umożliwiający identyfikację po odstrzale oznaczyć jedną podstawę każdego z sześciu ołowianych walców wg 4.b).

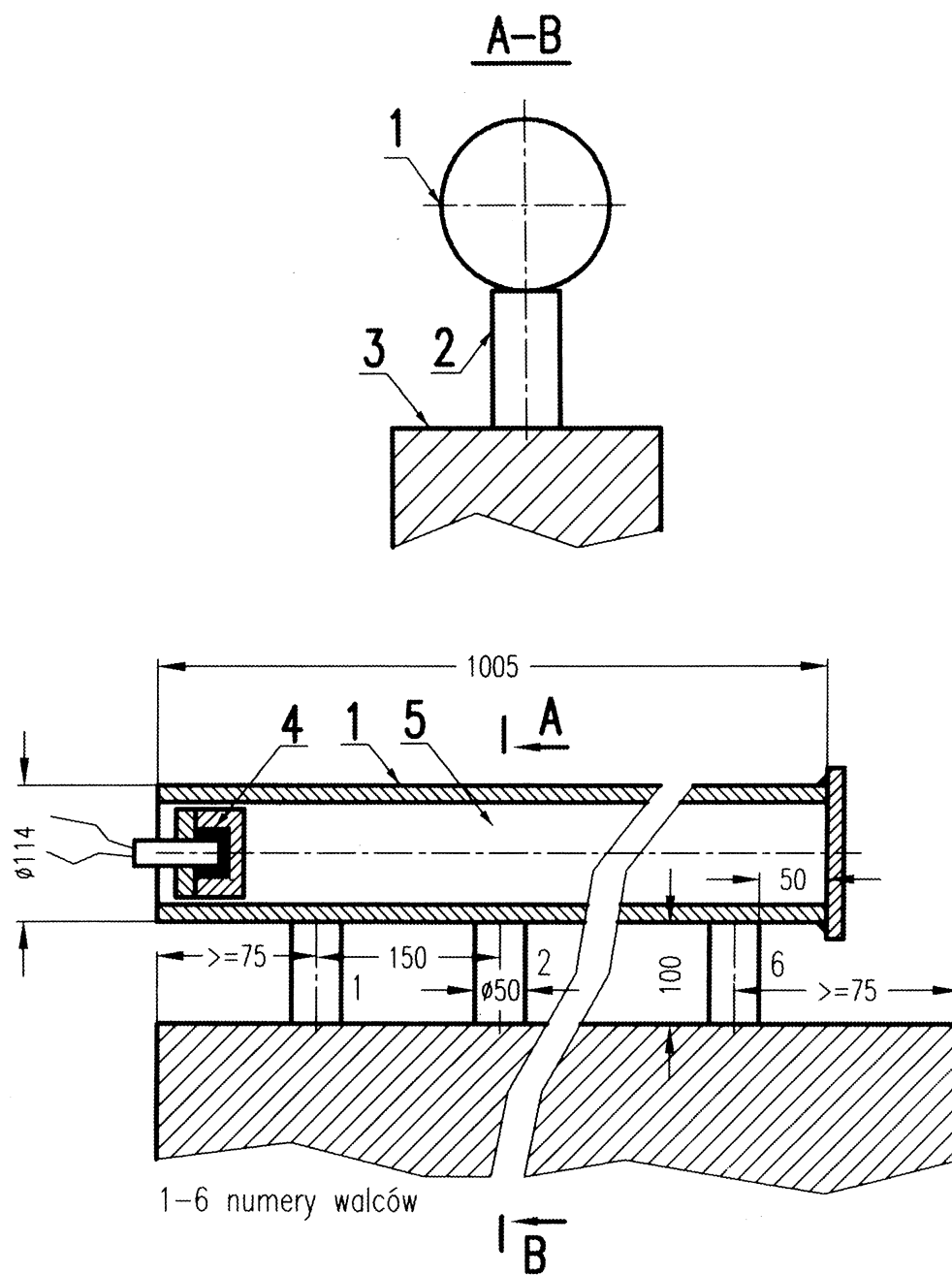
Na górnej powierzchni stalowej belki wg 4.c), leżącej na płaskim podłożu, wykonać sześć znaków wzdłuż jej linii środkowej w odstępach co 150 mm. Skrajne znaki powinny znajdować się w odległości co najmniej 75 mm od końców belki. Na każdym ze znaków ustawić pionowo walec, w położeniu oznaczoną podstawą ku dołowi, tak aby środek podstawy znajdował się na znaku.

Rurę tak ułożyć poziomo na walcach, aby jej oś była równoległa do linii środkowej belki. Przyspawane dno rury powinno znajdować się w odległości 50 mm od ostatniego walca. Zabezpieczyć rurę przed staczaniem, podkładając między jej ściankę a walce niewielkie kliny wg 4.t) (ewentualnie zabezpieczyć rurę w inny sposób). Upewnić się, że rura styka się ze wszystkimi sześcioma walcami. Jeśli tworząca rury ma zbyt dużą krzywiznę, obracając rurę dookoła osi znaleźć tworzącą o dostatecznie małej krzywiznie. Jeżeli któryś z walców jest za wysoki, należy go skrócić do właściwej wysokości, uderzając delikatnie młotkiem.

7.4. Detonacja ładunku

Pręt drewniany wyjąć z gniazda w detonatorze wg 5.b) i otworu w krążku wg 4.e) i wsunąć na jego miejsce zapalnik wg 5.c), tak aby stykał się z dnem gniazda detonatora. W miarę potrzeby zabezpieczyć zapalnik, np. taśmą samoprzylepną, przed wysunięciem. Wygląd gotowego do odpalenia ładunku na stanowisku strzałowym przedstawia rys. 13.

Po przyłączeniu zapalarki wg 4.y) do linii strzałowej odpalić ładunek.



Rysunek 13
Gotowy do odpalenia ładunek na stanowisku strzałowym

1 - stalowa rura, 2 - ołowiany walec, 3 - stalowa belka, 4 - pobudzaczy, 5 - nawóz

7.5. Pomiar wysokości walców odwzorowujących

Wysokości walców zmierzyć suwmiarką wg 4g) z dokładnością do 1 mm. Jeśli zgniecenie walca przebiega ukośnie, przyjąć średnią arytmetyczną z największej i najmniejszej wartości.

7.6. Liczba przeprowadzanych oznaczeń

Wykonać dwa oznaczenia.

8. KOŃCOWY WYNIK OZNACZANIA

Końcowym wynikiem oznaczania odporności na detonację nawozu są zmiany wysokości walców odwzorowujących, w stosunku do początkowej wysokości wynoszącej 100 mm, wyrażone w procentach.

Uznaje się, że nawóz spełnia wymagania dotyczące odporności na detonację, jeśli po każdym odstrzale zmiana wysokości przynajmniej jednego z walców jest mniejsza niż 5%.

9. ZASTOSOWANIE CZUJNIKA DO POMIARU PRĘDKOŚCI DETONACJI

Dopuszcza się zastosowanie czujnika do pomiaru prędkości detonacji metodą ciągłą; czujnik umieścić wzdłuż osi lub ścianki rury.

10. PROTOKÓŁ BADAŃ

Oznaczanie powinno być zakończone protokołem zawierającym:

- a) datę przeprowadzania oznaczania,
- b) nazwę nawozu,
- c) nazwę zgłaszającego nawóz do badania,
- d) średnicę zewnętrzną i grubość ścianki stalowej rury, z dokładnością do 0,1 mm,
- e) twardość rury wg Brinella,
- f) gęstość ładunku,
- g) temperaturę rury i nawozu przed odstrzałem,
- h) zmianę wysokości każdego z walców, wyrażoną w procentach w stosunku do wysokości początkowej wynoszącej 100 mm, z podaniem numeru walca od 1 do 6. Numerem 1 oznaczony jest walec znajdujący się najbliżej pobudzacza,
- i) ocenę odporności na detonację badanego nawozu,
- j) imię i nazwisko przeprowadzającego oznaczenie.

Wzór protokołu podano w punkcie 12.

11. CERTYFIKAT ODPORNOŚCI NA DETONACJĘ

Jeśli badany nawóz jest odporny na detonację, jednostka przeprowadzająca oznaczenie wystawia certyfikat odporności na detonację.

Wzór certyfikatu podano w punkcie 13.

WZÓR**12. PROTOKÓŁ OZNACZANIA ODPORNOŚCI NA DETONACJĘ NAWOZU**

Nazwa jednostki wykonującej oznaczenie: _____

Data oznaczania: _____

Nazwa i typ nawozu (według ustawy o nawozach i nawożeniu) _____

Nazwa zgłaszającego: _____

Nazwa instytucji wykonującej badanie: _____

Średnica zewnętrzna rury: _____

Grubość ścianki rury: _____

Twardość rury: _____

Próba nr	Gęstość ładunku [kg/m ³]	Temperatura [°C]		Zmiana wysokości ołowianych walców [%]					
		nawozu	rury	1	2	3	4	5	6
1									
2									

OCENA: Nawóz odporny/nieodporny* na detonację.

.....
pieczęć i podpis wykonawcy
(zakładu, pracowni, sekcji itp.)

* Niepotrzebne skreślić.

WZÓR

13.

**CERTYFIKAT Nr
odporności na detonację (nazwa i typ nawozu)**

Nazwa jednostki wykonującej oznaczenie:

Adres:

Numery: telefonu, faxu, e-mailu

Jednostka zgłaszająca:

Nazwa i typ nawozu (zgodnie z ustawą o nawozach i nawożeniu)

Nadesłana przy piśmie:

Oznaczenie odporności na detonację nadesłanej próbki wykonano dwukrotnie, stosując test ruro-
wy (100 mm) zgodnie z rozporządzeniem 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 mineral-
nych, sposobu pobierania próbek i metod badania nawozów mineralnych oraz wartości zanieczysz-
czeń (Dz.U. Nr 91, poz. 1016), po przyśpieszonym starzeniu polegającym na pięciu cyklach ogrze-
wania i schładzania 25–50°C w zamkniętych pojemnikach.

Parametry rury: średnica zewnętrzna mm, grubość ścianki mm, twardość HB.

Wyniki oznaczeń:

Próba nr	Gęstość ładunku [kg/m ³]	Temperatura badania [°C]	Zmiana wysokości ołowianych walców [%]					
			1	2	3	4	5	6
1								
2								

Na podstawie wyników oznaczeń można stwierdzić, że w warunkach wykonanego testu rurowego przesłany do badań nawóz jest odporny na detonację.

pieczęć i podpis wykonawcy
(zakładu, pracowni, sekcji itp.)

(pieczęć i podpis dyrektora jednostki
uprawnionej do wystawienia certyfikatu)

METODY BADANIA WARTOŚCI ZANIECZYSZCZEŃ W NAWOZACH MINERALNYCH

Spis treści

- Rozdział 1 O z n a c z a n i e a r s e n u
- metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki generowania wodorków
 - metoda spektrofotometryczna z dietyloditiokarbaminianem srebra
- Rozdział 2 O z n a c z a n i e k a d m u
- metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem kuwety grafitowej
 - metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej w płomieniu acetylen-powietrze
- Rozdział 3 O z n a c z a n i e o ł o w i u
- metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem kuwety grafitowej
 - metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej w płomieniu acetylen-powietrze
- Rozdział 4 O z n a c z a n i e r t ě c i
- metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki zimnych par
 - metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki amalgamacji par rtęci

Rozdział 1

OZNACZANIE ARSENU

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metody oznaczania zawartości arsenu w nawozach mineralnych.

2. RODZAJE METOD BADAŃ

Rozdział obejmuje następujące metody oznaczania zawartości arsenu :

- a) metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki generowania wodorków,
- b) metodę spektrofotometryczną.

3. ZAKRES STOSOWANIA METOD

- 3.1. Metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej stosuje się przy stężeniu arsenu w badanym roztworze w zakresie od 4 ng/ml do 30 ng/ml.
- 3.2. Metodę spektrofotometryczną z dietyloditiokarbaminianem srebra stosuje się przy stężeniu arsenu w próbce analitycznej w zakresie od 0,001 mg do 0,010 mg.

4. POSTANOWIENIA OGÓLNE

4.1. Czystość odczynników

Jeżeli nie ma innych postanowień, należy stosować odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. Do przygotowywania wszystkich roztworów oraz w toku analiz należy stosować wodę co najmniej podwójnie destylowaną.

4.2. Dokładność ważenia

Jeżeli nie ma innych postanowień, próbki o masie do 2 g należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g, powyżej 2 g z dokładnością do 0,001 g.

4.3. Naczynia laboratoryjne

Wszystkie szklane naczynia laboratoryjne należy przed przystąpieniem do oznaczania przepłukać roztworem kwasu azotowego (1+1), a następnie co najmniej trzykrotnie wodą podwójnie destylowaną.

5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ARSENU METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

5.1. Zasada metody

Metoda polega na przeprowadzeniu związków arsenu znajdujących się w badanej próbce nawozu do roztworu za pomocą kwasu chlorowodorowego na gorąco, a następnie dwustopniowej redukcji; najpierw związków arsenu (V) do związków arsenu (III) za pomocą jodku potasu w środowisku kwasu chlorowodorowego i z kolei związków arsenu (III) do arsenowodoru roztworem borowodorku sodu. Otrzymany arsenowodór zostaje wprowa-

dzony strumieniem argonu do ogrzewanego atomizera umieszczonego na drodze promieniowania lampy z katodą arsenową. Na podstawie pomiarów absorbancji przeprowadzonych techniką integracji przy długości fali 193,7 nm określa się zawartość arsenu w badanej próbce.

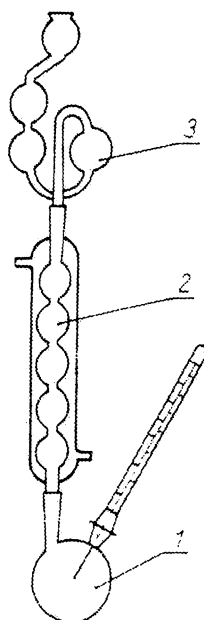
5.2. Odczynniki i roztwory

- a) Borowodorek sodu: 10 g borowodoru sodu i 5 g wodorotlenku sodu rozpuścić w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski. Przed użyciem przesączyć. Roztwór jest trwały nie dłużej niż 4 dni.
- b) Kwas chlorowodorowy spektralnie czysty, roztwór 15% (V/V).
- c) Jodek potasu, roztwór o $c(KJ) = 1 \text{ mol/l}$.
- d) Roztwór wzorcowy arsenu: 0,1320 g trójtlenku arsenu rozpuścić w 2 ml roztworu wodorotlenku sodu o $d = 50 \text{ g/l}$, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Tak przygotowany roztwór zawiera 100 μg arsenu w 1 ml (roztwór wzorcowy I). 1 ml tak przygotowanego roztworu wzorcowego przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Tak przygotowany roztwór zawiera 1 μg arsenu w 1 ml (roztwór wzorcowy II).

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych arsenu.

5.3. Aparatura i przyrządy

- a) Butle z acetylenem, argonem i sprężonym powietrzem.
- b) Spektrofotometr do absorpcji atomowej wyposażony w przystawkę do generacji arsenowodoru oraz lampę z katodą arsenową, pracującą w układzie otwartym.
- c) Zestaw do przeprowadzania związków arsenu do roztworu (rys.14).



Rysunek 14

Zestaw do przeprowadzania związków arsenu do roztworu

- 1 - kolba destylacyjna dwuszyjna o pojemności 250 ml, 2 - chłodnica pięciokulkowa,
3 - deflegmator trzykulkowy

5.4. Przygotowanie spektrofotometru do oznaczeń

Włączyć spektrofotometr zgodnie z instrukcją obsługi i pozostawić aparat do ustabilizowania się. Następnie nastawić długość fali na wartość 193,7 nm. Ustalić odpowiedni przepływ acetylenu i powietrza, włączyć przystawkę, ustawić odpowiedni przepływ argonu, czas stabilizacji i opóźnienia w stosunku do podstawowej linii odniesienia.

Po wykonaniu wymienionych czynności zgodnie z instrukcją obsługi aparat przygotowany jest do wykonywania oznaczeń.

5.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Do czterech kolb pomiarowych o pojemności 100 ml pobrać kolejno: 0,0; 500; 1000 i 2000 µl roztworu wzorcowego II (5.2.d) zawierającego 1 µg arsenu w ml. Następnie dodać 40 ml roztworu kwasu chlorowodorowego w (5.2.b), 1 ml roztworu jodku potasu wg (5.2.c), uzupełnić wodą do kreski i po upływie 2 min podłączyć aspirator przystawki (następuje generowanie arsenowodoru). Strumień argonu wprowadza arsenowódor do atomizera umieszczonego na drodze promieniowania lampy z katodą arsenową. Należy przeprowadzić pomiary absorbancji dla kolejnych roztworów wzorcowych przy długości fali 193,7 nm, postępując zgodnie z instrukcją stosowanego aparatu.

Jeżeli aparat nie umożliwia bezpośredniego odczytu, na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie arsenu w ng/ml, a na osi rzędnych wartości absorbancji.

5.6. Wykonanie oznaczania

Odważyć 3-5 g badanego nawozu i przenieść do kolby destylacyjnej (1), dodać 40 ml roztworu kwasu chlorowodorowego, kolbę zamknąć chłodnicą (2) i ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej przez 45 min. Po ochłodzeniu roztworu przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, uzupełnić wodą do kreski i przesączyć do suchego naczynia. Do oznaczania pobrać porcję przesączu zawierającą co najmniej 500 ng arsenu, przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, dodać 40 ml roztworu kwasu chlorowodorowego, 1 ml roztworu jodku potasu i uzupełnić wodą do kreski. Równolegle należy przygotować próbę ślepą. Po upływie 2 min podłączyć aspirator przystawki, w którym następuje generowanie arsenowodoru pod wpływem roztworu borowodoru sodu. Dalej postępować tak, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg (5.5.). Wykonać pomiary absorbancji dla roztworów badanych oraz dla roztworu próby ślepej.

5.7. Obliczanie wyników oznaczania

Zawartość arsenu , w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{As (\%)} = \frac{(m - m_1)}{m_0} \times 100$$

gdzie:

m - zawartość arsenu w objętości roztworu próbki pobranej do oznaczania, mg

m₁ - zawartość arsenu w roztworze próby ślepej, mg

m₀ - masa badanej próbki, mg.

5.8. Wynik końcowy oznaczania

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 20% wyniku niższego.

6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ARSENU METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ Z DIETYLODITIOKARBAMINIANEM SREBRA

6.1. Zasada metody

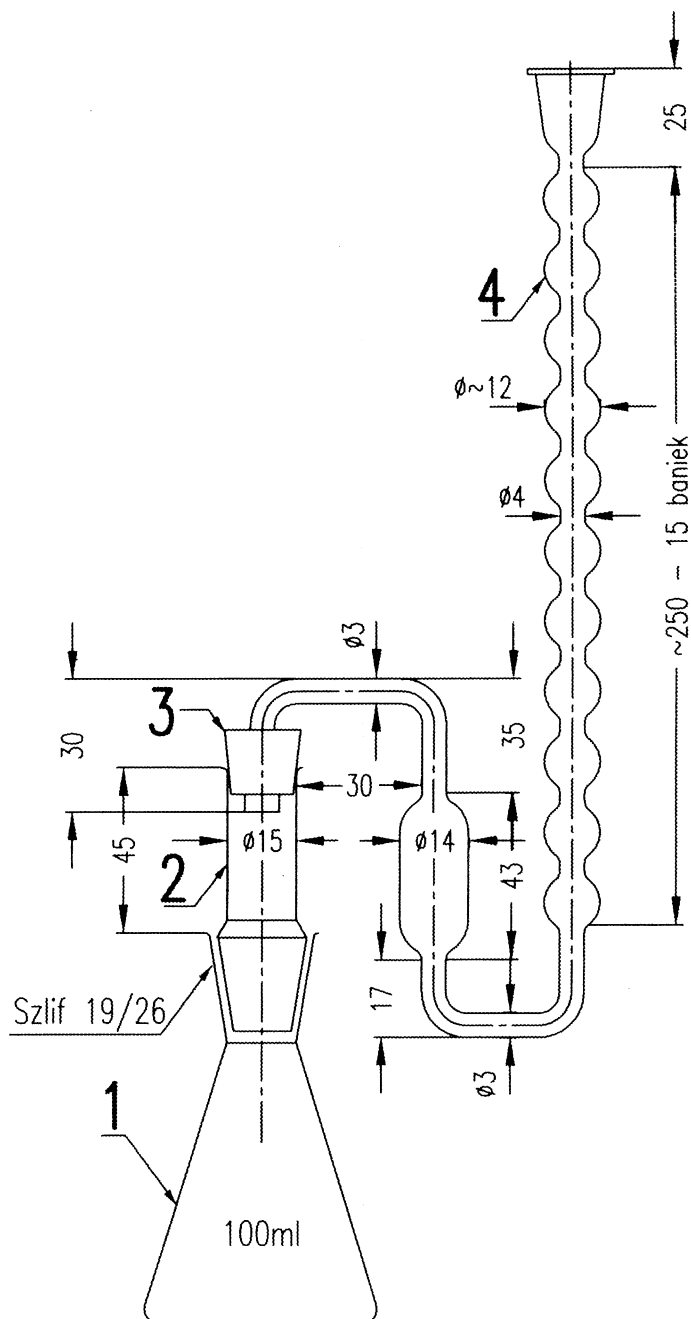
Metoda polega na redukcji związków arsenu do gazowego arsenowodoru za pomocą wodoru *in statu nascendi*, a następnie jego absorpcji w pirydynowym roztworze dietyloditiokarbaminianu srebra (AgDDTK), w wyniku czego wytwarza się związek o czerwonym zabarwieniu. Intensywność zabarwienia proporcjonalną do ilości arsenu zawartego w badanej próbce mierzy się za pomocą spektrofotometru lub fotokolorymetru przy długości fali 540 nm.

6.2. Odczynniki i roztwory

- a) **Chlorek cynawy** ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), roztwór 40% w roztworze kwasu chlorowodorowego (3+1):
40 g chlorku cynawego rozpuścić w 45 ml kwasu chlorowodorowego o $d = 1,18$ g/ml i 15 ml wody.
- b) **Cynk metaliczny** cz.d.a. wolny od arsenu, granulowany;
Granulki w przybliżeniu jednakowego wymiaru (średnica 0,5-2,5 mm).
- c) **Jodek potasu** cz.d.a., roztwór 15%.
- d) **Dietyloditiokarbaminian srebra** cz.d.a. (AgDDTK), roztwór 0,5%:
Rozpuścić 1,0 g AgDDTK w 200 ml świeżo przedestylowanej pirydyny cz.d.a. i przechowywać w butelce z ciemnego szkła. Roztwór jest trwały przez około 2 tygodnie.
Dopuszcza się stosowanie innych rozpuszczalników organicznych do sporządzania roztworu AgDDTK, np. chloroform.
1 g AgDDTK i 4 ml etanoloaminy rozpuścić w 150 ml chloroformu, podgrzać mieszaninę do około 50°C, ochłodzić, dopełnić chloroformem do objętości 200 ml i pozostawić na noc. Roztwór przechowywać w chłodnym i ciemnym miejscu.
Dopuszcza się również stosowanie AgDDTK otrzymanego z dietyloditiokarbaminianu sodu i azotanu srebra odmytego wodą i wysuszonego w temperaturze 100°C.
- e) **Kwas siarkowy** cz.d.a., o $d = 1,84$ g/ml i roztwór około 19 N (zmieszać 90 ml wody i 100 ml kwasu).
- f) **Kwas chlorowodorowy** cz.d.a. o $d = 1,18$ g/ml.
- g) **Wata nasycona roztworem octanu ołowiawego**:
Watę namoczyć w 10% roztworze octanu ołowiawego i wysuszyć w suszarce w temperaturze 105°C. Przechowywać w słoiku ze szkła oranżowego z doszlifowanym korkiem.
- h) **Arsen, roztwór wzorcowy podstawowy** o stężeniu 0,1 mg/ml:
Odważyć 0,1320 g trójtlenku arsenu (As_2O_3), z dokładnością do 0,0001 g, przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 1l, rozpuścić w 15 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/l, a następnie zobojętnić roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/l i rozcieńczyć wodą do kreski i wymieszać.
Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych arsenu.
- i) **Arsen, roztwór wzorcowy roboczy** o stężeniu 0,001 mg/ml:
Do kolby pomiarowej o pojemności 1l odmierzyć 10 ml roztworu wzorcowego podstawowego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.
- j) **Nadtlenek wodoru** cz.d.a., roztwór 30%.

6.3. Aparatura i przyrządy

- 6.3.1. Spektrofotometr lub fotokolorometr** z filtrem o maksymalnej przepuszczalności w zakresie długości fali 540 nm, z kuwetami o grubości warstwy absorbującej 1 cm.
- 6.3.2. Elektryczna płytka grzejna** z możliwością regulacji mocy.
- 6.3.3. Zestaw do oznaczania arsenu** (rys.15).



Rysunek 15
Zestaw do oznaczania arsenu

1 – kolba stożkowa o pojemności 100 ml, 2 – nasadka do zatrzymywania siarkowodoru, 3 – korek gumowy, 4 – absorber do pochłaniania AsH_3 ściśle wg wymiarów podanych w milimetrach

6.4. Przygotowanie skali wzorców i sporządzenie krzywej wzorcowej

Do pięciu kolb stożkowych o pojemności 100 ml odmierzyć kolejno: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 i 10,0 ml wzorcowego roztworu roboczego arsenu (6.2.i), co odpowiada: 0,0; 0,001; 0,002; 0,004; 0,006 i 0,010 mg As. Następnie dodać kolejno do każdego roztworu 10 ml kwasu chlorowodorowego (6.2.f) lub 10 ml kwasu siarkowego 19 N (6.2.e) i uzupełnić wodą do objętości 40 ml. Dodać 2 ml roztworu jodku potasu (6.2.c), 2 ml chlorku cynawego (6.2.a) i odstawić na 15 min. W nasadce zestawu umieścić watę nasyconą roztworem octanu ołowiawego (6.2.g), a w absorberze zestawu odmierzone pipetą jednomiarową 5 ml roztworu AgDDTK (6.2.d). Po upływie 15 min do każdej kolby stożkowej z roztworem wrzucić po 5 g cynku metalicznego (6.2.b) i natychmiast połączyć z nasadką i absorberem zestawu. Czas trwania reakcji wynosi 45 min. Po zakończeniu reakcji odłączyć absorber i wymieszać jego zawartość. Roztwór z absorbera przenieść do kuwety i zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych względem roztworu AgDDTK (6.2.d) przy długości fali 540 nm.

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość arsenu we wzorcach w mg, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji.

6.5. Przygotowanie próbki do badań

Odważyć od 1 g do 5 g próbki nawozu z dokładnością do 0,001 g.

Próbkę do badań przygotować wstępnie jednym z podanych niżej sposobów:

- a) gdy próbka nawozu nie zawiera substancji przeszkadzających w tworzeniu się arsenowodoru i nie wydzielają się one w obecności metalicznego cynku lub nie redukują się do niższych wartościowości, to można oznaczać w niej arsen bezpośrednio: odważoną próbkę nawozu przenieść do kolby stożkowej zestawu do oznaczania arsenu;
- b) gdy próbka nawozu zawiera redukujące się aniony (azotany, azotyny, chlorany, nadtlenki) lub substancje, które wydzielają przy reakcji z kwasem chlorowodorowym siarkowodór lub fosforowodór, należy przed oznaczaniem arsenu zredukować je lub usunąć przez odparowanie z kwasem siarkowym. Przed odparowaniem próbki z kwasem siarkowym należy przeprowadzić arsen w pięciowartościowy, a po odparowaniu powtórnie zredukować;
- c) gdy próbka zawiera substancje organiczne, należy przeprowadzić mineralizację w obecności nadtlenku wodoru w następujący sposób: odważkę nawozu umieścić w kolbie do spalania, dodać 10 ml kwasu siarkowego o $d = 1,84 \text{ g/ml}$ (6.2.e) i zamknąć kolbę niewielkim lejkiem szklanym. Roztwór ogrzać do wrzenia i utrzymywać w tym stanie przez 40 min. Następnie do ciepłego roztworu, nie czekając na całkowite ochłodzenie, dodać ostrożnie po ściankach kolby, niewielkimi porcjami, 6 ml roztworu nadtlenku wodoru (6.2.j) i ponownie ogrzewać do wrzenia przez 30 min. Gdy roztwór ciemnieje, powyższą czynność powtórzyć. Bezbarwny lub jasnożółty roztwór odparować prawie do sucha, ostudzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml lub bezpośrednio do aparatu do oznaczania arsenu (6.3.3.);
- d) gdy próbka zawiera wapń (np. fosforyty, superfosfaty), mineralizację próbki przeprowadzić stosując utlenianie mieszaniną kwasu azotowego i nadchlorowego (1+4).

6.6. Wykonanie oznaczania

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml pobrać próbkę analityczną zawierającą od 0,001 mg do 0,010 mg arsenu w objętości nie większej niż 30 ml. W razie potrzeby uzupełnić roztworem kwasu chlorowodorowego (6.2.f) do stężenia 3 mol/l i wodą do objętości 40 ml, dodać 2 ml roztworu jodku potasu (6.2.c), 2 ml roztworu chlorku cynowego (6.2.a) i dalej postępować jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej (6.4.).

Równocześnie należy wykonać próbę ślepą ze wszystkimi odczynnikami używanymi do przygotowania próbki i do oznaczania.

Zawartość arsenu w próbce analitycznej i w próbie ślepej, w miligramach, odczytać z krzywej wzorcowej.

6.7. Obliczanie wyników oznaczania

Zawartość arsenu, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{As (\%)} = \frac{(m_1 - m_2) \times R \times 100}{m \times 1000}$$

gdzie:

m_1 - zawartość arsenu w roztworze próbki badanej, mg

m_2 - zawartość arsenu w roztworze próby ślepej, mg

m - masa badanej próbki, g

R - współczynnik rozcieńczenia.

6.8. Wynik końcowy oznaczania

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie powinna przekraczać 20% wyniku niższego, wyrażonego jako błąd względny.

Rozdział 2

OZNACZANIE KADMU

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metody oznaczania zawartości kadmu w nawozach mineralnych.

2. RODZAJE METOD BADAŃ

Rozdział obejmuje następujące metody oznaczania zawartości kadmu :

- a) metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem kuwety grafitowej,
- b) metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej w płomieniu acetylen-powietrze.

3. ZAKRES STOSOWANIA METOD

- 3.1. Metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej stosuje się przy stężeniu kadmu w badanym roztworze w zakresie 0,5 ng/ml do 5 ng/ml.
- 3.2. Metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej w płomieniu acetylen-powietrze stosuje się przy stężeniu kadmu w badanym roztworze w zakresie 0,05 µg/ml do 3 µg/ml.

4. Postanowienia ogólne

4.1. Czystość odczynników

Jeżeli nie ma innych postanowień, należy stosować odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. Do przygotowywania wszystkich nawozów oraz w toku analiz należy stosować wodę co najmniej podwójnie destylowaną.

4.2. Dokładność ważenia

Jeżeli nie ma innych postanowień, próbki o masie do 2 g należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g, powyżej 2 g – z dokładnością do 0,001 g.

4.3. Naczynia laboratoryjne

Wszystkie szklane naczynia laboratoryjne należy przed przystąpieniem do oznaczania przepłukać roztworem kwasu azotowego (1+1), a następnie co najmniej trzykrotnie wodą podwójnie destylowaną.

5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KADMU METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ Z ZASTOSOWANIEM KUWETY GRAFITOWEJ

5.1. Zasada metody

Metoda polega na przeprowadzaniu związków kadmu znajdujących się w badanej próbce nawozu do roztworu za pomocą kwasu azotowego na gorąco, ochłodzeniu i po odpowiednim rozcieńczeniu badanego roztworu, pomiarze absorbancji kadmu przy długości fali 228 nm w kuwecie grafitowej przy odpowiednim programie temperaturowo-czasowym.

5.2. Odczynniki i roztwory

a) *Kwas azotowy spektralnie czysty*, roztwór (1+1).

b) *Roztwór wzorcowy kadmu*:

1 g kadmu metalicznego w postaci wiórków rozpuścić na gorąco w 40 ml roztworu kwasu azotowego (1+1), ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg kadmu (roztwór A). 100 μ l roztworu A przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, dodać 100 μ l roztworu kwasu azotowego (1+1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 μ g kadmu (roztwór B). Roztwór B należy przygotowywać bezpośrednio przed wykonywaniem oznaczania.

Dopuszcza się sporządzanie roztworu wzorcowego kadmu z tlenku kadmu: 1,1423 g tlenku kadmu rozpuścić na gorąco w 20 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 5 mol/l i kilku kropłach stężonego kwasu azotowego, ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać, dalej postępować jak wyżej.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych kadmu.

5.3. Aparatura i przyrządy

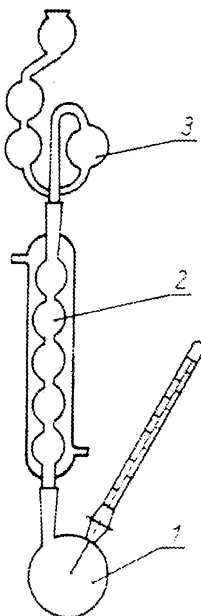
a) *Automatyczny dozownik próbek* w zakresie dozowania 5-70 μ l

b) *Butla z argonem technicznym*

c) *Kuweta grafitowa*

d) *Spektrofotometr do absorpcji atomowej* przystosowany do pracy z kuwetą grafitową, wyposażony w lampę z katodą kadmową oraz deuterowy korektor tła

e) *Zestaw do przeprowadzania związków kadmu do roztworu* (rys.16)



Rysunek 16

Zestaw do przeprowadzania związków kadmu do roztworu

1 - kolba destylacyjna dwuszyjna o pojemności 250 ml, 2 - chłodnica pięciokulkowa,
3 - deflegmator trzykulkowy

5.4. Przygotowanie spektrofotometru do oznaczeń

Włączyć spektrofotometr zgodnie z instrukcją obsługi i pozostawić aparat do ustabilizowania się. Następnie nastawić długość fali na 228 nm, wprowadzić program temperaturowo-czasowy, ustalić przepływ argonu i wody chłodzącej. Po wykonaniu wymienionych wyżej czynności aparat przygotowany jest do wykonywania oznaczeń.

5.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzenie krzywej wzorcowej

Do czterech kolb pomiarowych o pojemności 100 ml odmierzyć kolejno 0; 50; 70 i 100 µl roztworu wzorcowego B wg (5.2.b) zawierającego 1 µg kadmu w 1 ml. Następnie dodać 100 µl roztworu kwasu azotowego (1+1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Za pomocą automatycznego dozownika próbek wprowadzać do kuwety grafitowej kolejno po 20 µl otrzymanych roztworów wzorcowych i wykonać pomiary absorbancji przy długości fali 228 nm i zadanym programie temperaturowo-czasowym, z użyciem deuterowego korektora tła, zgodnie z instrukcją obsługi stosowanego aparatu. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenia kadmu w ng/ml, a na osi rzędnych wartości absorbancji.

5.6. Wykonanie oznaczenia

Odważyć około 1 g badanego nawozu, przenieść do kolby (1), zwilżyć próbkę około 5 ml wody, dodać 20 ml roztworu kwasu azotowego (1+1). Kolbę zamknąć chłodnicą (2) i ogrzewać na łaźni wodnej do momentu prawie całkowitego odbarwienia się roztworu. Następnie zawartość kolby ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć do suchego naczynia. Do oznaczania pobrać porcję tak otrzymanego przesącza zawierającą 60-80 ng kadmu i dodać tyle roztworu kwasu azotowego (1+1), aby jego stężenie w kolbie wynosiło około 0,1% (V/V), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Za pomocą automatycznego dozownika próbek wprowadzić do kuwety grafitowej 20 µl tak przygotowanego roztworu badanej próbki i dalej postępować tak, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg (5.5.). Równolegle należy przygotować próbę ślepą. Wykonać pomiary absorbancji roztworów badanych oraz roztworu próby ślepej.

5.7. Obliczanie wyników oznaczenia

Zawartość kadmu, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Cd (\%)} = \frac{(m - m_1) \times 100}{m_0}$$

gdzie:

- m - zawartość kadmu w objętości roztworu próbki pobranej do oznaczania, mg
- m₁ - zawartość kadmu w objętości roztworu próby ślepej, mg
- m₀ - masa badanej próbki, mg

5.8. Wynik końcowy oznaczenia

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 20% wyniku niższego.

6. OZNACZANIE ZAWARTOSCI KADMU METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ W PŁOMIENIU ACETYLEN-POWIETRZE

6.1 Zasada metody

Metoda polega na przeprowadzeniu związków kadmu znajdujących się w badanej próbce nawozu do roztworu za pomocą mieszaniny kwasu azotowego i kwasu chlorowodorowego w stosunku 7:1 i pomiarze absorbancji badanego roztworu przy długości fali 228,8 nm w płomieniu acetylen-powietrze z zastosowaniem korekcji tła.

6.2. Odczynniki i roztwory

- a) *Kwas azotowy* cz.d.a. o $d = 1,4$ g/ml i roztwór (1+1).
- b) *Kwas chlorowodorowy* cz.d.a. o $d = 1,19$ g/ml.
- c) *Roztwór wzorcowy podstawowy kadmu*: 1 g kadmu metalicznego rozpuścić na gorąco w 40 ml roztworu kwasu azotowego (1+1), ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg kadmu (roztwór A).

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych kadmu.

- d) *Roztwór wzorcowy roboczy kadmu*: do kolby pomiarowej o pojemności 1l odmierzyć 5 ml roztworu wzorcowego A wg (6.2.c), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 5 μ g kadmu (roztwór B). Roztwór B należy przygotowywać bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

6.3. Aparatura i przyrządy

- a) *Butla z acetylenem* (A), wyposażona w reduktor ciśnieniowy.
- b) *Sprężarka powietrzna* lub butla ze sprężonym powietrzem wyposażona w reduktor ciśnieniowy.
- c) *Lampa kadmowa* z katodą wnątkową.
- d) *Spektrofotometr do absorpcji atomowej* wyposażony w deuterowy korektor tła.

6.4. Przygotowanie spektrofotometru do oznaczania

Włączyć aparat zgodnie z instrukcją obsługi i ustabilizować. Nastawić długość fali na 228,8 nm, ustawić optymalną szerokość szczeliny i wysokość palnika oraz przepływ acetyleny.

6.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml odmierzyć kolejno: 0, 1, 5, 10, 20 i 40 ml wzorcowego roztworu roboczego B wg (6.2.d). Dodać po 5 ml roztworu kwasu azotowego (1+1) wg (6.2.a), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zmierzyć absorbancję kadmu w przygotowanej serii wzorców przy długości fali 228,8 nm. Jeżeli aparat nie umożliwi bezpośredniego odczytu, na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie kadmu w μ g/ml, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji.

6.6. Przygotowanie roztworu próby ślepej

Przygotować wg (6.7.) bez dodawania próbki nawozu.

6.7. Wykonanie oznaczania

Odważyć 3-5 g badanego nawozu, przenieść do zlewki o pojemności 250 ml, próbkę zwilżyć wodą, dodać 5 ml kwasu chlorowodorowego wg (6.2.b) i 35 ml kwasu azotowego o $d = 1,4$ g/ml wg (6.2.a). Zlewkę ogrzać na łaźni wodnej do prawie całkowitego odbarwienia roztworu. Następnie zawartość zlewki ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć do suchego naczynia. Zmierzyć absorbancję kadmu w roztworze badanym i w roztworze próby ślepej w warunkach podanych w (6.4.). Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie kadmu.

6.8. Obliczanie wyników oznaczania

Zawartość kadmu, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Cd (\%)} = \frac{m - m_1}{m_0} \times 100$$

gdzie:

m - zawartość kadmu w objętości roztworu próbki pobranej do oznaczania, mg

m_1 - zawartość kadmu w objętości próby ślepej, mg

m_0 - masa badanej próbki, mg

6.9. Wynik końcowy oznaczania

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż 20 % wyniku niższego.

Rozdział 3

OZNACZANIE OŁOWIU

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metody oznaczania zawartości ołowiu w nawozach mineralnych.

2. Rodzaje metod badań

Rozdział obejmuje następujące metody oznaczania zawartości ołowiu:

- a) metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem kuwety grafitowej,
- b) metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej w płomieniu acetylen-powietrze.

3. ZAKRES STOSOWANIA METOD

- 3.1. Metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem kuwety grafitowej stosuje się przy stężeniu ołowiu w badanym roztworze w zakresie od 3 ng/ml do 30 ng/ml.
- 3.2. Metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej w płomieniu acetylen-powietrze stosuje się przy stężeniu ołowiu w badanym roztworze w zakresie od 2 µg/ml do 10 µg/ml.

4. POSTANOWIENIA OGÓLNE

4.1. Czystość odczynników

Jeżeli nie ma innych postanowień, należy stosować odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. Do przygotowywania wszystkich roztworów oraz w toku analiz należy stosować wodę co najmniej podwójnie destylowaną.

4.2. Dokładność ważenia

Jeżeli nie ma innych postanowień, próbki o masie do 2 g należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g, a powyżej 2 g z dokładnością do 0,001 g.

4.3. Naczynia laboratoryjne

Wszystkie szklane naczynia laboratoryjne należy przed przystąpieniem do oznaczania przepłukać roztworem kwasu azotowego (1+1), a następnie co najmniej trzykrotnie wodą podwójnie destylowaną.

5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI OŁOWIU METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ Z ZASTOSOWANIEM KUWETY GRAFITOWEJ

5.1. Zasada metody

Metoda polega na przeprowadzeniu związków znajdujących się w badanej próbce nawozu do roztworu za pomocą kwasu azotowego na gorąco, ochłodzeniu i po odpowiednim rozcieńczeniu badanego roztworu, pomiarze absorbancji ołowiu przy długości fali 283,3 nm w kuwecie grafitowej przy odpowiednim programie temperaturowo-czasowym.

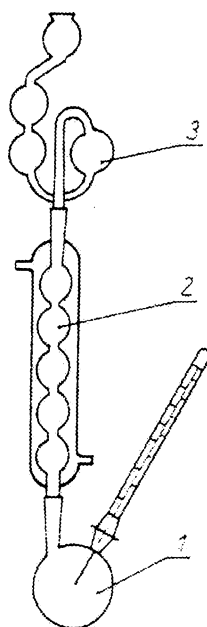
5.2. Odczynniki i roztwory

- a) **Kwas azotowy** spektralnie czysty, roztwór (1+1) o gęstości $d = 1,4$ g/ml.
- b) **Roztwór wzorcowy ołowiu**: 1 g ołowiu metalicznego rozpuścić na gorąco w 40 ml roztworu kwasu azotowego (1+1), ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg ołowiu (roztwór A). 100 μ l roztworu A przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, dodać 100 μ l roztworu kwasu azotowego (1+1), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 μ g ołowiu (roztwór B). Roztwór B należy przygotować bezpośrednio przed wykonywaniem oznaczeń.

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych ołowiu.

5.3. Aparatura i przyrządy

- a) **Automatyczny dozownik próbek** o zakresie dozowania 5-70 μ l
- b) **Butla z argonem** technicznym
- c) **Kuweta grafitowa** zwykła
- d) **Spektrofotometr do absorpcji atomowej** przystosowany do pracy z kuwetą grafitową, wyposażony w lampę z katodą ołowiową oraz deuterowy korektor tła.
- e) **Zestaw do przeprowadzania związków ołowiu do roztworu** (rys. 17).



Rysunek 17

Zestaw do przeprowadzania związków ołowiu do roztworu

- 1 - kolba destylacyjna dwuszyjna o pojemności 250 ml, 2 - chłodnica pięciokulkowa,
3 - deflegmator trzykulkowy

5.4. Przygotowanie spektrofotometru do oznaczeń

Włączyć spektrofotometr zgodnie z instrukcją obsługi i pozostawić aparat do ustabilizowania się. Następnie nastawić długość fali na wartość 283,3 nm. Ustalić przepływ argonu i wody chłodzącej, włączyć piec, wprowadzić program temperaturowo-czasowy. Po wykonaniu wymienionych czynności aparat jest przygotowany do wykonywania oznaczeń.

5.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml pobrać kolejno: 0, 100, 300, 800 i 1600 µl roztworu wzorcowego B wg (5.2.b), zawierającego 1 µg ołowiu w 1 ml. Następnie dodać 100 µl roztworu kwasu azotowego (1+1) wg (5.2.a), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Za pomocą automatycznego dozownika próbek wprowadzać do kuwety grafitowej kolejno po 20 µl otrzymanych roztworów wzorcowych i wykonać pomiary absorbancji przy długości fali 283,3 nm przy zadanym programie temperaturowo-czasowym, z użyciem deuterowego korektora tła, zgodnie z instrukcją obsługi stosowanego aparatu. Jeżeli aparat nie umożliwia bezpośredniego odczytu, na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenia ołowiu w ng/ml, a na osi rzędnych wartości absorbancji.

5.6. Wykonanie oznaczania

Odważyć 3-5 g badanego nawozu, przenieść do kolby (1), próbkę zwilżyć około 20 ml wody, dodać 20 ml kwasu azotowego o $d = 1,4$ g/ml wg (5.2.a). Kolbę zamknąć chłodnicą (2) i ogrzewać na łaźni wodnej do chwili prawie całkowitego odbarwienia się roztworu. Następnie zawartość kolby ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć do suchego naczynia. Do oznaczania pobrać porcję tak otrzymanego przesącza, zawierającą 200-250 ng ołowiu, przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml i dodać tyle kwasu azotowego o $d = 1,4$ g/ml, aby jego stężenie w kolbie wynosiło około 0,1% (V/V). Następnie uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Za pomocą automatycznego dozownika próbek wprowadzić do kuwety grafitowej 20 µl tak przygotowanego roztworu badanej próbki i dalej postępować tak, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg (5.5.). Jednocześnie należy przygotować próbę ślepą. Wykonać pomiary absorbancji dla roztworów badanych oraz dla roztworu próby ślepej.

5.7. Obliczanie wyników oznaczania

Zawartość ołowiu, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Pb (\%)} = \frac{(m - m_1) \times 100}{m_0}$$

gdzie:

m - zawartość ołowiu w objętości roztworu próby pobranej do oznaczania, mg

m_1 - zawartość ołowiu w objętości roztworu próby ślepej, mg

m_0 - masa badanej próbki, mg.

5.8. Wynik końcowy oznaczania

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 20 % wyniku niższego.

6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI OŁOWIU METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ W PŁOMIENIU ACETYLEN-POWIETRZE

6.1. Zasada metody

Metoda polega na przeprowadzeniu do roztworu związków ołowiu znajdujących się w badanej próbce nawozu za pomocą mieszaniny kwasu azotowego i chlorowodorowego w stosunku 7:1 i pomiarze absorbancji roztworu przy długości fali 283,3 nm. Zawartość ołowiu w analizowanej próbce nawozu wyznacza się przez porównanie z absorbancją roztworu wzorcowego ołowiu zmierzoną w identycznych warunkach. Metoda oparta jest na selektywnej absorpcji promieniowania rezonansowego emitowanego przez lampę ołowiową z katodą wnątkową przez atomy ołowiu powstające podczas rozpylania badanego roztworu w płomieniu acetylenowo-powietrzynym.

6.2. Odczynniki i roztwory

- a) *Kwas azotowy* cz.d.a. o $d = 1,4$ g/ml i roztwór (1+1).
- b) *Kwas chlorowodorowy* cz.d.a. o $d = 1,18$ g/ml.
- c) *Roztwór wzorcowy ołowiu* zawierający 1 mg ołowiu w 1 ml, przygotowany wg (5.2.b).

6.3. Aparatura i przyrządy

- a) *Butla z acetylenem* spektralnie czystym, wyposażona w reduktor ciśnieniowy.
- b) *Lampa ołowiowa* z katodą wnątkową.
- c) *Spektrofotometr do absorpcji atomowej* wyposażony w palnik acetylen-powietrze.
- d) *Sprężarka powietrzna* lub butla ze sprężonym powietrzem wyposażona w reduktor ciśnieniowy.

6.4. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 50 ml odmierzyć kolejno: 0; 50; 100; 150; 250; 500 μ l roztworu ołowiu wg (6.2.c). Następnie dodać po 5 ml roztworu kwasu azotowego (1+1) wg (6.2.a), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Tak przygotowane roztwory zawierają odpowiednio: 0, 1, 2, 3, 5 μ g/ml ołowiu.

Zmierzyć absorbancję ołowiu w przygotowanej serii wzorców, przy długości fali 283,3 nm. Jeżeli aparat nie umożliwia bezpośredniego odczytu, na podstawie uzyskanych wyników wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenia ołowiu w μ g/ml, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji.

6.5. Wykonanie oznaczania

Odważyć 3-5 g badanego nawozu, przenieść do zlewki o pojemności 250 ml, próbkę zwilżyć wodą, dodać 5 ml kwasu chlorowodorowego o $d = 1,18$ g/ml wg (6.2.b) i 35 ml kwasu azotowego o $d = 1,4$ g/ml wg (6.2.a). Zlewkę ogrzewać na łaźni wodnej do chwili prawie całkowitego odbarwienia się roztworu. Następnie zawartość zlewki ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć do suchego naczynia. Jednocześnie należy przygotować próbę ślepą. Zmierzyć absorbancję ołowiu w roztworze badanym i w roztworze próby ślepej w warunkach podanych w (6.4.). Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie ołowiu.

6.6. Obliczanie wyników oznaczania

Zawartość ołowiu, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Pb (\%)} = \frac{(m - m_1) \times 100}{m_0}$$

gdzie:

- m - zawartość ołowiu w objętości roztworu próbki pobranej do oznaczania, mg
- m₁ - zawartość ołowiu w objętości roztworu próby ślepej, mg
- m₀ - masa badanej próbki, mg.

6.7. Wynik końcowy oznaczania

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 20% wyniku niższego.

Rozdział 4

OZNACZANIE RTĘCI

1. DZIEDZINA

W rozdziale opisano metodę oznaczania zawartości rtęci w nawozach mineralnych.

2. RODZAJE METOD BADAŃ

Rozdział obejmuje następujące metody oznaczania zawartości rtęci:

- a) metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki zimnych par,
- b) metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki amalgamacji par rtęci.

3. ZAKRES STOSOWANIA METOD

- 3.1. Metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki zimnych par stosuje się przy stężeniu rtęci w badanym roztworze od 4 ng/ml do 40 ng/ml.
- 3.2. Metodę atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki amalgamacji par rtęci stosuje się przy stężeniu rtęci w badanej próbce w zakresie od 0,05 ng do 40 ng.

4. POSTANOWIENIA OGÓLNE

4.1. Czystość odczynników

Jeżeli nie ma innych postanowień, należy stosować odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. Do przygotowywania wszystkich roztworów oraz w toku analiz należy stosować wodę co najmniej podwójnie destylowaną.

4.2. Dokładność ważenia

Jeżeli nie ma innych postanowień, próbki o masie do 2 g należy ważyć z dokładnością do 0,0002 g, powyżej 2 g – z dokładnością do 0,001 g.

4.3. Naczynia laboratoryjne

Wszystkie szklane naczynia laboratoryjne należy przed przystąpieniem do oznaczania przepłukać roztworem kwasu azotowego (1+1), a następnie co najmniej trzykrotnie wodą podwójnie destylowaną.

5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI RTĘCI METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ Z ZASTOSOWANIEM TECHNIKI ZIMNYCH PAR

5.1. Zasada metody

Metoda polega na przeprowadzeniu związków rtęci, znajdujących się w badanej próbce nawozu, do roztworu za pomocą kwasu azotowego i fosforowego (superfosfaty i fosforyty) lub kwasu azotowego i siarkowego (pozostałe nawozy) i utlenienia wszystkich połączeń rtęci (I) do jonów rtęciowych. Po usunięciu nadmiaru utleniacza jony rtęciowe są redukowane borowodorkiem sodu do par rtęci. Otrzymane pary rtęci są wprowadzane strumieniem argonu do kuwety umieszczonej na drodze promieniowania lampy z katodą rtęciową. Na podstawie pomiarów absorbancji przeprowadzonych techniką integracji przy długości fali 253 nm określa się zawartość rtęci w badanej próbce.

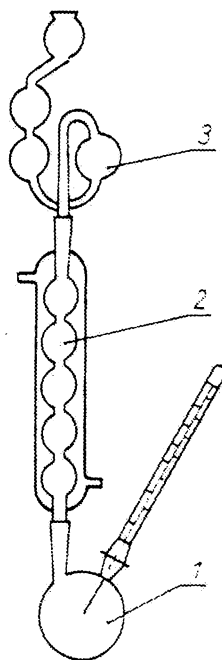
5.2. Odczynniki i roztwory

- a) **Borowodorek sodu:** 10 g borowodoru sodu i 5 g wodorotlenku sodu rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski, przed użyciem przesączyć. Roztwór jest trwały nie dłużej niż 4 dni.
- b) **Chlorowodorek hydroksyloaminy**, roztwór 5 % (m/m).
- c) **Kwas azotowy** spektralnie czysty o $d = 1,4$ g/ml.
- d) **Kwas fosforowy** spektralnie czysty o $d = 1,7$ g/ml.
- e) **Kwas siarkowy** spektralnie czysty o $d = 1,84$ g/ml.
- f) **Kwas chlorowodorowy** spektralnie czysty, roztwór 15% (V/V).
- g) **Mocznik**, roztwór 20% (m/m).
- h) **Nadmanganian potasu**, roztwór 5% (m/m).
- i) **Roztwór wzorcowy rtęci:** 1,3540 g chlorku rtęci rozpuścić w 10 ml stężonego kwasu azotowego w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Tak przygotowany roztwór zawiera 1 mg rtęci w 1 ml roztworu (roztwór wzorcowy I). 1 ml tak przygotowanego roztworu wzorcowego przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 1 l, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Tak przygotowany roztwór zawiera 1 μ g rtęci w 1 ml (roztwór wzorcowy II).

Dopuszcza się stosowanie handlowych roztworów wzorcowych rtęci.

5.3. Aparatura i przyrządy

- a) **Butla z argonem** technicznym.
- b) **Spektrofotometr do absorpcji atomowej** wyposażony w lampę z katodą rtęciową oraz przystawkę do oznaczania rtęci techniką zimnych par w układzie otwartym.
- c) **Zestaw do przeprowadzenia związków rtęci** do roztworu (rys. 18).

**Rysunek 18****Zestaw do przeprowadzania związków rtęci do roztworu**

1 - kolba destylacyjna dwuszyjna o pojemności 250 ml, 2 - chłodnica pięciokulkowa,
3 - deflegmator trzykulkowy

5.4. Przygotowanie spektrofotometru do oznaczeń

Włączyć spektrofotometr zgodnie z instrukcją obsługi i pozostawić aparat do ustabilizowania się. Następnie nastawić długość fali na wartość 253 nm. Włączyć przystawkę. Ustalić odpowiedni przepływ argonu, czas stabilizacji i opóźnienia w stosunku do podstawowej linii odniesienia. Po wykonaniu wyżej wymienionych czynności zgodnie z instrukcją obsługi aparat jest przystosowany do wykonywania oznaczeń.

5.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml pobrać kolejno: 0, 100, 300, 700, 1500 i 2100 μ l roztworu wzorcowego (I) i wg (4.2.i), zawierającego 1 μ g rtęci w 1 ml. Następnie dodać 20 ml roztworu kwasu chlorowodorowego wg (4.2.f), uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i podłączyć aspirator przystawki (następuje generacja par rtęci). Strumień argonu wprowadza pary rtęci do kuwety ustawionej na drodze promieniowania lampy z katodą rtęciową. Należy przeprowadzić pomiary absorbancji dla kolejnych roztworów wzorcowych przy długości fali 253 nm, postępując zgodnie z instrukcją obsługi stosowanego aparatu. Jeżeli aparat nie umożliwia bezpośredniego odczytu, na podstawie otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenia rtęci w ng/ml, a na osi rzędnych wartości absorbancji.

5.6. Wykonanie oznaczenia

Odważyć 20-30 g badanego nawozu, przenieść do kolby (1), próbkę zwilżyć około 5 ml wody, dodać 20 ml kwasu azotowego wg (4.2.c) i 10 ml kwasu siarkowego wg (4.2.e). W przypadku superfosfatów i fosforytów odważyć 10 g nawozu, przenieść do kolby (1), próbkę zwilżyć około 5 ml wody, dodać 20 ml kwasu azotowego wg (4.2.c) i 10 ml kwasu fosforowego wg (4.2.d). Kolbę zamknąć chłodnicą (2) i ogrzewać do chwili całkowitego odbar-

wienia się zawartości kolby. Następnie ochłodzić, dodać 5 ml roztworu mocznika wg (4.2.g) i ogrzać do wrzenia, utrzymując w tym stanie przez 5 min. Po upływie tego czasu zawartość kolby ochłodzić do temperatury 60°C, dodać 2 ml roztworu nadmanganianu potasu wg (4.2.h) i ponownie ogrzać do wrzenia. Jeśli roztwór podczas gotowania odbarwi się, należy dodać ponownie roztworu nadmanganianu potasu, tak aby zabarwienie utrzymywało się przez 10 min. Po ochłodzeniu zawartość kolby przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać, a następnie przesączyć do suchego naczynia. Do oznaczania pobrać całość świeżo otrzymanego przesącza. Jeśli przesącz jest zabarwiony na kolor różowy (nadmiar nadmanganianu potasu), należy go odbarwić, dodając kroplami roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy wg (4.2.b). Następnie podłączyć aspirator przystawki, w którym następuje generacja par rtęci pod wpływem roztworu borowodoru sodu. Dalej postępować tak, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg (5.5.). Równolegle należy przygotować próbę ślepą. Wykonać pomiary absorbancji dla roztworów badanych oraz dla roztworu próby ślepej.

5.7. Obliczanie wyników oznaczania

Zawartość rtęci ,w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\text{Hg (\%)} = \frac{(m - m_1) \times 100}{m_0}$$

gdzie:

m - zawartość rtęci w roztworze badanej próbki, mg

m_1 - zawartość rtęci w roztworze próby ślepej, mg

m_0 - masa badanej próbki, mg.

5.8. Wynik końcowy oznaczania

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 50% wyniku niższego.

6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI RTĘCI METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ Z ZASTOSOWANIEM TECHNIKI AMALGAMACJI PAR RTĘCI

6.1. Zasada metody

Metoda polega na absorpcji promieniowania emitowanego przez niskociśnieniową lampę rtęciową przy długości fali 254 nm przez pary rtęci powstające w atmosferze tlenu, w cyklu: spalanie próbki – amalgamacja – uwalnianie par rtęci, przy odpowiednio dobranym programie czasowo-temperaturowym i pomiarze absorbancji. Zawartość rtęci w analizowanej próbce nawozu wyznacza się przez porównanie z absorbancją roztworu wzorcowego rtęci.

6.2. Odczynniki i roztwory

a) *Handlowy roztwór wzorcowy rtęci* o stężeniu 1 mg/ml.

b) *Roztwór wzorcowy roboczy rtęci*: do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 100 μ l roztworu wzorcowego wg (6.3.a), dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 µg rtęci. Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

c) *Tlen sprężony* o czystości 99,99%.

6.3. Aparatura i przyrządy

a) *Spektrofotometr absorpcji atomowej* przeznaczony do oznaczania rtęci techniką amalgamacji par rtęci, wyposażony w niskociśnieniową lampę rtęciową, blok kuwet pomiarowych, piec, katalizator, łożeczki do próbek.

b) *Waga analityczna*.

c) *Pipety automatyczne* o pojemności 50 i 100 µl.

6.4. Przygotowanie spektrofotometru do oznaczania

Przygotować aparat zgodnie z instrukcją obsługi, tj.:

a) ustawić przepływ tlenu,

b) włączyć aparat i komputer, ustabilizować,

c) wprowadzić (odpowiedni dla danej próbki) program czasowy dla etapów: suszenie, mineralizacja, oczekiwanie,

d) wprowadzić dane dotyczące próbki i wielkości odważki.

6.5. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Sporządzić krzywą wzorcową z roztworu wzorcowego roboczego rtęci wg (6.2.b) w zakresie od 0,05 ng/ml do 50 ng/ml. Krzywą wzorcową wykonuje się przy włączaniu aparatu do eksploatacji oraz po każdej naprawie serwisowej.

6.6. Wykonanie oznaczania

Do łożeczki do spalań odważyć, w zależności od zawartości rtęci w nawozie, od 50 mg do 200 mg badanej próbki. Po umieszczeniu łożeczki w aparacie uruchomić program termicznej obróbki próbki. Dla danej próbki należy wykonać co najmniej dwa pomiary. Jednocześnie należy wykonać próbę ślepą.

6.7. Wynik

Zawartość rtęci w badanej próbce zgodnie z sygnałem analitycznym podawana jest w ppm. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 20% wyniku niższego.

**DOPUSZCZALNE TOLERANCJE ZAWARTOŚCI SKŁADNIKÓW
NAWOZOWYCH, WYNIKAJĄCE ZE ZMIENNOŚCI PARAMETRÓW
PRODUKCJI**

<u>Lp.</u>	<u>Typy nawozów</u>	Tolerancje (jako wartości bezwzględne) wyrażone w procentach obliczonych masowo % (m/m)
1	2	3
<u>A. NAWOZY JEDNOSKŁADNIKOWE</u>		
1	Nawozy azotowe	jako azot (N)
1.1	Azotan amonu (azotan amonowy, saletra amonowa nawozowa) – do 32 % (m/m) azotu całkowitego – powyżej 32 % (m/m) azotu całkowitego	0,8 0,6
1.2	Mocznik	0,4
1.3	Azotan amonu z wypełniaczem (azotan amonowy z wypełniaczem, saletrzak)	0,8
1.4	Azotan amonu z wypełniaczem dolomitowym (azotan amonowy z wypełniaczem dolomitowym, saletrzak z magnezem)	0,8
1.5	Siarczan amonu (siarczan amonowy)	0,3
1.6	Chlorek amonu (chlorek amonowy)	0,3
1.7	Azotan wapnia (azotan wapniowy, saletra wapniowa)	0,4
1.8	Azotan wapnia i magnezu (azotan wapniowo-magnezowy, saletra wapniowo-magnezowa)	0,4
1.9	Azotan sodu (azotan sodowy, saletra sodowa)	0,4

1	2	3
1.10	Saletra chilijska (azotan sodowy naturalny)	0,4
1.11	Azotan potasu (azotan potasowy, saletra potasowa)	0,4
1.12	Siarczanoazotan amonu (saletrosiarczan amonu, saletrosiarczan amonowy)	0,8
1.13	Siarczanoazotan magnezu (siarczanoazotan amonowo-magnezowy, saletrosiarczan amonowo-magnezowy)	0,8
1.14	Siarczan mocznikowo-amonowy	0,5
1.15	Roztwór saletrzano-mocznikowy RSM (mieszanki mocznika i azotanu amonowego w roztworze wodnym)	0,6
1.16	Roztwór nawozu azotowego	0,6
1.17	Roztwór nawozu azotowego z ureaformem	0,4
1.18	Zawiesina nawozu azotowego z ureaformem	0,4
1.19	Azotan wapnia w zawieszinie	0,4
2	Nawozy fosforowe	
2.1	Superfosfat prosty (superfosfat pojedynczy)	
2.2	Superfosfat wzbogacony (superfosfat skoncentrowany)	
2.3	Superfosfat potrójny	
2.4	Fosforyt miękki (mączka fosforytowa)	
2.5	Fosforyt częściowo rozłożony	
2.6	Superfosfat amonizowany	
2.7	Precypitat (fosforan dwuwapniowy dwuwodny, dwufosfat nawozowy)	
	Rozpuszczalność P₂O₅ w:	jako pięciotlenek fosforu (P₂O₅)
	- kwasach mineralnych (P ₂ O ₅ całkowity) - dla nawozów (2.4) (2.5)	0,8
	- kwasie mrówkowym - dla nawozu (2.4)	0,8

1	2	3
	- obojętnym roztworze cytrynianu amonu - dla nawozów (2.1) (2.2) (2.3) (2.6)	0,8
	- zasadowym roztworze cytrynianu amonu - dla nawozu (2.7)	0,8
	- wodzie - dla nawozów (2.1) (2.2) (2.5)	0,9
	- wodzie - dla nawozu (2.3)	1,3
3	Nawozy potasowe	jako tlenek potasu (K₂O)
3.1	Sól potasowa surowa	1,5
3.2	Sól potasowa surowa wzbogacona	1,0
3.3	Chlorek potasu (chlorek potasowy)	
	- do 55 % (m/m) K ₂ O	1,0
	- powyżej 55 % (m/m) K ₂ O	0,5
3.4	Chlorek potasu z dodatkiem soli magnezu	1,5
3.5	Siarczan potasu (siarczan potasowy)	0,5
3.6	Siarczan potasu z dodatkiem soli magnezu	1,5
3.7	Siarczan potasu z dodatkiem soli glinu	1,5
	Inne składniki w nawozach potasowych	jako tlenek magnezu (MgO) i chlor (Cl)
	Tlenek magnezu	0,9
	Chlor (jako chlorki)	0,2
<u>B. NAWOZY WIELOSKŁADNIKOWE</u>		
	Składniki nawozowe:	
	- azot (N)	1,1
	- fosfor jako P ₂ O ₅	1,1
	- potas jako K ₂ O	1,1
	Łączna suma ujemnych odchyleń w stosunku do sumy zawartości deklarowanej	
	- nawozy dwuskładnikowe	1,5
	- nawozy trójskładnikowe	1,9

C. Nawozy zawierające inne formy azotu, inne rozpuszczalności P₂O₅ oraz nawozy inne niż wymienione pod lit. A i B

Tolerancja powinna wynosić 1/10 całkowitej zawartości składnika nawozowego nie więcej jednak niż 2% (m/m).

D. Nawozy zawierające składniki nawozowe drugorzędne (Ca, Mg, Na, S)

Tolerancja zawartości wapnia (Ca), magnezu (Mg), sodu (Na) i siarki (S) powinna wynosić 1/4 deklarowanej zawartości wymienionych składników, jednak nie więcej niż 0,9 % (m/m) CaO, MgO, Na₂O, SO₃ to jest: 0,64 % (m/m) Ca; 0,55 % (m/m) Mg; 0,67 % (m/m) Na; 0,36 % (m/m) S.

E. Nawozy zawierające jeden lub kilka mikroelementów

Tolerancja zawartości boru (B), kobaltu (Co), miedzi (Cu), żelaza (Fe), manganu (Mn), molibdenu (Mo) i cynku (Zn) powinna wynosić:

- 0,4 % (m/m) przy zawartości mikroelementu powyżej 2% (m/m),
- 1/5 wartości deklarowanej przy zawartości mikroelementu nie przekraczającej 2 % (m/m).

Egzemplarze bieżące i z lat ubiegłych oraz załączniki można nabywać:

- na podstawie nadesłanego zamówienia w Wydziale Wydawnictw i Poligrafii Gospodarstwa Pomocniczego Kancelarii Prezesa Rady Ministrów, ul. Powsińska 69/71, 02-903 Warszawa
- w punktach sprzedaży Wydziału Wydawnictw i Poligrafii Gospodarstwa Pomocniczego Kancelarii Prezesa Rady Ministrów w Warszawie, al. Jana Chrystiana Szucha 2/4, tel. 629-61-73 i ul. Powsińska 69/71, tel. 694-62-96

Egzemplarze archiwalne — od 1918 r. — ul. Powsińska 69/71, tel. 694-62-96
od 1996 r. — al. Jana Chrystiana Szucha 2/4, tel. 629-61-73

Reklamacje z powodu niedoręczenia poszczególnych numerów zgłaszać należy na piśmie do Wydziału Wydawnictw i Poligrafii Gospodarstwa Pomocniczego Kancelarii Prezesa Rady Ministrów, ul. Powsińska 69/71, 02-903 Warszawa, do 15 dni po otrzymaniu następnego kolejnego numeru

O wszelkich zmianach nazwy lub adresu prenumeratora prosimy niezwłocznie informować na piśmie Wydział Wydawnictw i Poligrafii Gospodarstwa Pomocniczego Kancelarii Prezesa Rady Ministrów

Dziennik Ustaw i Monitor Polski dostępne są w Internecie pod adresem www.gpkprm.gov.pl

Wydawca: Kancelaria Prezesa Rady Ministrów
Redakcja: Rządowe Centrum Legislacji — Redakcja Dziennika Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej i Dziennika Urzędowego Rzeczypospolitej Polskiej „Monitor Polski”,
ul. Bagatela 14, 00-585 Warszawa, tel. 622-66-56

Skład i kolportaż: Wydział Wydawnictw i Poligrafii Gospodarstwa Pomocniczego Kancelarii Prezesa Rady Ministrów
ul. Powsińska 69/71, 02-903 Warszawa, tel.: 694-67-50, 694-67-52; fax 694-62-06

Bezpłatna infolinia: 0-800-287-581

www.gpkprm.gov.pl

e-mail: dziust@gpkprm.gov.pl

Druk w kooperacji: Wojskowe Zakłady Graficzne, ul. Grzybowska 77, 00-844 Warszawa

DU 0091 2001



5 900248 020783 >

Tłoczono z polecenia Prezesa Rady Ministrów w Wydziale Wydawnictw i Poligrafii Gospodarstwa Pomocniczego Kancelarii Prezesa Rady Ministrów, ul. Powsińska 69/71, 02-903 Warszawa