31977L0535

22.8.1977 ÚŘEDNÍ VĚSTNÍK EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ L 213/1

SMĚRNICE KOMISE

ze dne 22. června 1977

o sbližování právních předpisů členských států týkajících se metod odběru vzorků a analýzy hnojiv

(77/535/EHS)

KOMISE EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ,

s ohledem na Smlouvu o založení Evropského hospodářského společenství,

s ohledem na směrnici Rady 76/116/EHS ze dne 18. prosince 1975 o sbližování právních předpisů členských států týkajících se hnojiv [1], a zejména na čl. 9 odst. 2 uvedené směrnice,

vzhledem k tomu, že výše uvedená směrnice stanoví provádění úřední kontroly hnojiv EHS pro ověření, zda jsou plněny požadavky stanovené předpisy Společenství ohledně jakosti a složení hnojiv;

vzhledem k tomu, že opatření této směrnice jsou v souladu se stanoviskem Výboru pro přizpůsobení směrnic o odstranění technických překážek obchodu s hnojivy technickému pokroku,

PŘIJALA TUTO SMĚRNICI:

Článek 1

Členské státy přijmou nezbytná opatření k zajištění toho, aby při úředních kontrolách hnojiv EHS podle čl. 8 odst. 1 a 2 směrnice Rady 76/116/EHS ze dne 18. prosince 1975 byly odběry vzorků a analýzy prováděny v souladu s metodami popsanými v příloze této směrnice.

Článek 2

1. Členské státy uvedou v účinnost právní a správní předpisy nezbytné pro dosažení souladu s touto směrnicí nejpozději do 19. prosince 1977. Neprodleně o nich uvědomí Komisi.

2. Členské státy zajistí, aby byla Komisi sdělena znění vnitrostátních právních předpisů, které přijmou v oblasti působnosti této směrnice.

Článek 3

Tato směrnice je určena členským státům.

V Bruselu dne 22. června 1977.

Za Komisi

Étienne DAVIGNON

člen Komise

[1] Úř. věst. L 24, 30.1.1976, s. 21.

PŘÍLOHA 1

METODY ODBĚRU VZORKŮ PRO KONTROLU HNOJIV

ÚVOD

Správný odběr vzorků je obtížná operace, která vyžaduje nejvyšší pečlivost. Nelze proto nikdy dostatečně zdůraznit, jak je důležité připravit pro úřední kontrolu hnojiv dostatečně reprezentativní vzorek.

Postup odběru vzorků, který je zde popsán, je nutno přesně dodržovat a musí jej provádět odborníci, kteří mají zkušenosti s běžným odběrem vzorků.

1. ÚČEL A OBLAST POUŽITÍ

Vzorky hnojiv určené pro úřední kontrolu jakosti a složení se odebírají podle níže popsaných metod. Takto odebrané vzorky se považují za reprezentativní pro příslušnou partii.

2. PRACOVNÍCI OPRÁVNĚNÍ K ODBĚRU VZORKŮ

Odběr vzorků provádějí odborní pracovníci pověření členskými státy.

3. DEFINICE

Partie: Množství hnojiva tvořící jednotku, o které se předpokládá, že má jednotné znaky.

Dílčí vzorek: Množství odebrané na jednom místě partie.

Souhrnný vzorek: Souhrn dílčích vzorků odebraných ze stejné partie.

Redukovaný souhrnný vzorek: Reprezentativní část souhrnného vzorku, která se získá zmenšením jeho množství.

Konečný vzorek: Reprezentativní část redukovaného souhrnného vzorku.

4. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

4.1 Přístroje a pomůcky pro odběr vzorků musí být vyrobeny z materiálů, které nemohou ovlivnit vlastnosti vzorkovaného výrobku. Tyto přístroje a pomůcky mohou být úředně schváleny členskými státy.

4.2 **Pomůcky doporučené pro odběr vzorků tuhých hnojiv**

4.2.1 *Ruční odběr vzorků*

4.2.1.1 Lopatky s rovným dnem a okraji zdviženými do pravého úhlu.

4.2.1.2 Vzorkovače s dlouhou štěrbinou nebo komorové vzorkovače. Rozměry vzorkovače musí být přiměřené znakům vzorkované partie (hloubce nádoby, rozměrům pytle apod.) a velikosti částic hnojiva.

4.2.2 *Mechanický odběr vzorků*

Pro odběr vzorků hnojiv v pohybu lze použít schválená mechanická zařízení.

4.2.3 *Dělič*

Zařízení k dělení vzorku na stejné části může být použito při odběru dílčích vzorků a pro přípravu redukovaných souhrnných vzorků a konečných vzorků.

5. POŽADAVKY NA MNOŽSTVÍ

5.1 **Vzorkovaná partie**

Velikost partie musí být taková, aby bylo možné odebrat vzorky ze všech jejích částí.

5.2 **Dílčí vzorky**

5.2.1	*Volně ložená hnojiva*	*Minimální počet dílčích vzorků*
5.2.1.1	Partie do 2,5 tun:	sedm.
5.2.1.2	Partie od 2,5 tun do 80 tun:	$\sqrt{\text{druhá odmocnina z dvacetinásobku hmotnosti vzorkované partie v tunách. (1)}}$
5.2.1.3	Partie nad 80 tun:	čtyřicet.
5.2.2	*Balená hnojiva*	*Minimální počet balení, z nichž má být odebrán vzorek (2)*
5.2.2.1	**Balení s obsahem větším než 1 kg**	
5.2.2.1.1	Partie do 4 balení:	všechna balení.
5.2.2.1.2	Partie 5 až 16 balení:	čtyři.
5.2.2.1.3	Partie 17 až 400 balení:	$\sqrt{\text{druhá odmocnina z počtu balení tvořících vzorkovanou partii (1)}}$
5.2.2.1.4	Partie nad 400 balení:	dvacet.
5.2.2.2	**Balení s obsahem do 1 kg**:	čtyři.

5.3 **Souhrnné vzorky**

Požaduje se jeden souhrnný vzorek ze vzorkované partie. Celková hmotnost dílčích vzorků tvořících souhrnný vzorek nesmí být menší než následující množství:

5.3.1	*Volně ložená hnojiva*:	4 kg.
5.3.2	*Balená hnojiva*	
5.3.2.1	Balení s obsahem větším než 1 kg:	4 kg.
5.3.2.2	Balení s obsahem do 1 kg:	hmotnost obsahu čtyř původních balení.

5.4 **Konečné vzorky**

Konečné vzorky se získají ze souhrnného vzorku po případné redukci. Je nezbytné provést analýzu nejméně jednoho konečného vzorku. Hmotnost vzorku pro analýzu nesmí být menší než 500 g.

(1) Jestliže je výsledkem zlomek, zaokrouhlí se směrem nahoru na nejbližší celé číslo.
(2) V případě balení s obsahem menším než 1 kg je dílčím vzorkem obsah jednoho původního balení.

6. POKYNY PRO ODBĚR, PŘÍPRAVU A BALENÍ VZORKŮ

6.1 **Obecné zásady**

Vzorky musí být odebírány a připravovány co nejrychleji a zároveň je třeba dbát na to, aby vzorky zůstaly pro vzorkované hnojivo reprezentativní. Pomůcky, pracovní plochy a nádoby určené pro odběr vzorků musí být čisté a suché.

6.2 **Dílčí vzorky**

Dílčí vzorky musí být odebírány náhodně z celé vzorkované partie a musí být přibližně stejně velké

6.2.1 *Volně ložená hnojiva*

Vzorkovaná partie se symbolicky rozdělí na přibližně stejné díly. Počet dílů se zvolí náhodně tak, aby odpovídal počtu dílčích vzorků stanovených v bodu 5.2, a z každého z těchto dílů se odebere nejméně jeden vzorek. Není-li při odběru vzorků sypaných hnojiv možné splnit podmínky uvedené v 5.1, měl by být odběr proveden u partie hnojiva v pohybu (při nakládání nebo vykládání). V tomto případě musí být náhodně odebírány vzorky z pomyslně vytvářených dílů v pohybu, jak jsou definovány výše.

6.2.2 *Balená hnojiva*

Po výběru požadovaného počtu balení k provedení odběru vzorků podle bodu 5.2 se odebere část obsahu každého balení. V případě potřeby se vzorky odeberou poté, co byly obaly odděleně vyprázdněny.

6.3 **Příprava souhrnného vzorku**

Dílčí vzorky se smíchají, aby vytvořily jeden souhrnný vzorek.

6.4 **Příprava konečného vzorku**

Souhrnný vzorek se pečlivě promísí ([1]).

Pokud je to nezbytné, měl by být souhrnný vzorek nejdříve zmenšen na hmotnost 2 kg mechanickým děličem nebo kvartací (redukovaný souhrnný vzorek).

Poté se připraví nejméně tři konečné vzorky o přibližně stejné velikosti, které odpovídají požadavkům na množství podle 5.4. Každý se vloží do vhodné vzduchotěsné nádoby. Je třeba učinit veškerá nezbytná opatření, aby nedošlo ke změně znaků vzorku.

7. BALENÍ KONEČNÝCH VZORKŮ

Nádoby nebo balení se zapečetí a označí (štítek musí být spojen s pečetí) tak, aby nebylo možné je otevřít bez poškození pečeti.

8. PROTOKOL O ODBĚRU VZORKU

O každém odběru vzorku se vyhotoví protokol umožňující jednoznačnou identifikaci vzorkované partie.

9. ODESLÁNÍ VZORKŮ

Z každé vzorkované partie se co nejrychleji odešle nejméně jeden konečný vzorek s údaji nezbytnými pro analýzu do pověřené analytické laboratoře.

([1]) Hroudy musí být rozdrceny (v případě potřeby se rozdrtí odděleně a následně se vrátí zpět do vzorku).

PŘÍLOHA II

METODY PRO ANALÝZU HNOJIV

Obsah

OBECNÉ POZNÁMKY		57
1.	PŘÍPRAVA VZORKU	57
2.	DUSÍK	59
2.1	Stanovení amonného dusíku	59
2.2	Stanovení dusičnanového a amonného dusíku	69
2.2.1	Stanovení dusičnanového a amonného dusíku podle Ulsche	69
2.2.2	Stanovení dusičnanového a amonného dusíku podle Arnda	71
2.2.3	Stanovení dusičnanového a amonného dusíku podle Devardy	73
2.3	Stanovení celkového dusíku	78
2.3.1	Stanovení celkového dusíku v dusíkatém vápnu bez dusičnanů	78
2.3.2	Stanovení celkového dusíku v dusíkatém vápnu obsahujícím dusičnany	80
2.3.3	Stanovení celkového dusíku v močovině	83
2.4	Stanovení kyanamidového dusíku	85
2.5	Spektrofotometrické stanovení biuretu v močovině	88
2.6	Stanovení různých forem dusíku přítomných vedle sebe	91
2.6.1	Stanovení různých forem dusíku přítomných vedle sebe v hnojivech obsahujících dusík jako dusičnanový, amonný, močovinový a kyanamidový	91
2.6.2	Stanovení různých forem dusíku přítomných vedle sebe v hnojivech obsahujících dusík jako dusičnanový, amonný a močovinový	105
3.	FOSFOR	112
3.1	Vyluhování	112
3.1.1	Vyluhování fosforu rozpustného v minerálních kyselinách	112
3.1.2	Vyluhování fosforu rozpustného ve 2 % kyselině mravenčí (20 g na litr)	113
3.1.3	Vyluhování fosforu rozpustného ve 2 % kyselině citronové (20 g na litr)	114
3.1.4	Vyluhování fosforu rozpustného v neutrálním citronanu amonném	115
3.1.5	Vyluhování alkalickým citronanem amonným	118
3.1.5.1	Vyluhování rozpustného fosforu podle Petermanna při 65 °C	118
3.1.5.2	Vyluhování rozpustného fosforu podle Petermanna při pokojové teplotě	120
3.1.5.3	Vyluhování rozpustného fosforu v Joulieově alkalickém citronanu amonném	121
3.1.6	Vyluhování vodorozpustného fosforu	123
3.2	Stanovení fosforu ve výluzích	124
4.	DRASLÍK	127
4.1	Stanovení obsahu vodorozpustného draslíku	127

5.	HOŘČÍK	131
5.1	Stanovení vodorozpustného hořčíku	131
6.	CHLOR	135
6.1	Stanovení chloru v nepřítomnosti organických látek	135
7.	JEMNOST MLETÍ	138
7.1	Stanovení jemnosti mletí (suchý postup)	138
7.2	Stanovení jemnosti mletí měkkých přírodních fosforitů	139

OBECNÉ POZNÁMKY

Laboratorní přístroje a pomůcky

Běžné laboratorní přístroje a pomůcky nejsou v popisech metod přesně stanoveny. Uvedeny jsou pouze objemy baněk a pipet. Laboratorní přístroje a pomůcky musí být vždy dobře vyčištěné, zejména pokud se mají stanovit malá množství prvků.

Kontrolní zkoušky

Před provedením analýzy je nezbytné zkontrolovat, zda přístroje a pomůcky dobře fungují a zda jsou analytické postupy prováděny správně; za tímto účelem se použijí chemické sloučeniny známého složení (např. síran amonný, dihydrogenfosforečnan draselný atd.). Pokud není analytický postup přísně dodržován, mohou analyzovaná hnojiva vykazovat nesprávné chemické složení. Některá stanovení jsou však čistě empirická a týkají se výrobků ze složitých chemických sloučenin. Doporučuje se, aby laboratoře pokud možno používaly standardní referenční hnojiva s dobře známým složením.

Metoda 1

PŘÍPRAVA VZORKŮ K ANALÝZE

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup úpravy vzorku pro analýzu z odebraného konečného vzorku.

2. PODSTATA

Úprava konečného vzorku dodaného do laboratoře se skládá z řady operací, obvykle z prosévání, drcení a míchání, které je třeba provést tak, aby:

— na jedné straně i nejmenší navážka stanovená analytickými metodami byla pro laboratorní vzorek reprezentativní,

— na druhé straně nemohla být jemnost mletí hnojiva úpravou změněna do té míry, že by byla výrazně ovlivněna jeho rozpustnost v různých extrakčních činidlech.

3. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Dělič vzorků (nepovinný).

Síta s oky 0,2 mm a 0,5 mm.

Vzduchotěsně uzavíratelné baňky na 250 ml.

Třecí miska s porcelánovým tloučkem nebo mlýnek

4. VOLBA ZPRACOVÁNÍ

Úvodní poznámka

Pokud to výrobek umožňuje, uchovává se pouze reprezentativní část konečného vzorku.

4.1 **Konečné vzorky, které nesmí být mlety**

Ledek vápenatý, ledek vápenato-hořečnatý, ledek sodný, chilský ledek, dusíkaté vápno, dusíkaté vápno s obsahem dusičnanů, síran amonný, dusičnany amonné s obsahem N nad 30 %, močovina, Thomasova moučka, částečně rozložený surový fosfát, dikalciumfosfát, kalcinovaný fosfát, fosforečnan hlinito-vápenatý, měkký přírodní fosfát.

4.2 **Konečné vzorky, které musí být rozděleny a zčásti rozemlety**

Jedná se o výrobky, u kterých se některá stanovení provádějí bez předchozího mletí (např. jemnost mletí) a jiná stanovení po úpravě mletím. Zahrnují všechna vícesložková hnojiva obsahující následující fosfátové složky: Thomasovu strusku, fosforečnan hlinito-vápenatý, kalcinovaný fosfát, měkký přírodní fosfát a částečně rozložený surový fosfát. Konečný vzorek se rozdělí pomocí děliče vzorků nebo kvartací na dvě pokud možno identické části.

4.3 **Konečné vzorky, které se používají ke všem stanovením v rozemleté formě**

Lze rozemlít pouze reprezentativní část konečného vzorku. Jde o všechna ostatní hnojiva ze seznamu, která nejsou uvedena v 4.1 a 4.2.

5. PRACOVNÍ POSTUP

Část konečného vzorku získaného podle 4.2 a 4.3 se rychle přeseje přes síto s velikostí ok 0,5 mm. Zbytek se nahrubo pomele, aby vzniklo co nejméně jemných částic, a přeseje se. Mletí je třeba provést tak, aby se při něm látka znatelně nezahřála. Operace se opakuje tak dlouho, až již nezbývá žádný zbytek.

Je nezbytné postupovat co nejrychleji, aby nedošlo k přírůstku nebo ztrátě látek (vody, amoniaku). Celkové množství rozemletého a prosetého vzorku se vloží do čisté vzduchotěsně uzavřené baňky. Před každým odvažováním pro analýzu musí být celý vzorek důkladně promíchán.

6. ZVLÁŠTNÍ PŘÍPADY

a) **Hnojiva obsahující několik kategorií krystalů**

V tomto případě dochází často k oddělování. Proto je nezbytně nutné vzorek rozemlít tak, aby prošel sítem s velikostí ok 0,200 mm. Například: směs fosforečnanu amonného a dusičnanu draselného. U těchto hnojiv se doporučuje rozemlít celý konečný vzorek.

b) **Zbytky, které lze obtížně rozemlít a které neobsahují živiny**

Zbytek se zváží a jeho hmotnost se zahrne do výpočtu konečného výsledku.

c) **Výrobky, které se za tepla rozkládají**

Rozemletí musí být provedeno tak, aby se předešlo zahřátí. V tomto případě se přednostně použije k úpravě třecí miska. Například: kombinovaná hnojiva obsahující dusíkaté vápno nebo močovinu.

d) **Abnormálně vlhké produkty nebo produkty, které při mletí vytvářejí pastu**

K dosažení určité homogenity se zvolí síto s nejmenší velikostí oka, nad kterým lze při prosívání drtit hroudy rukou nebo tloučkem. Může tomu tak být u směsí, jejichž některé složky obsahují krystalovou vodu.

Metody 2

DUSÍK

Metoda 2.1

STANOVENÍ AMONNÉHO DUSÍKU

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení amonného dusíku.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tuto metodu lze použít pro všechna dusíkatá hnojiva včetně vícesložkových hnojiv, v kterých je dusík přítomen výhradně ve formě amonných solí nebo amonných solí a dusičnanů.

Metoda není použitelná pro hnojiva, která obsahují močovinu, kyanamid nebo jiné organické dusíkaté sloučeniny.

3. PODSTATA METODY

Vytěsnění amoniaku přebytkem hydroxidu sodného; destilace, vázání amoniaku ve známém objemu odměrného roztoku kyseliny sírové a titrace přebytku kyseliny roztokem hydroxidu sodného nebo draselného o známém titru.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda bez oxidu uhličitého a všech dusíkatých sloučenin.

4.1 Zředěná kyselina chlorovodíková: jeden objem HCl (ρ = 1,18) a jeden objem vody.

4.2 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1 N

4.3 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanu: odměrný roztok 0,1 N

} pro variantu a.

4.4 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,2 N

4.5 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanu: odměrný roztok 0,2 N

} pro variantu b (viz poznámka 2).

4.6 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,5 N

4.7 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanu: odměrný roztok 0,5 N

} pro variantu c (viz poznámka 2)

4.8 Roztok hydroxidu sodného, přibližně 30 % NaOH (ρ = 1,33), bez amoniaku.

4.9 Roztoky indikátorů

4.9.1 Směsný indikátor

Roztok A: v 37 ml 0,1N roztoku hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní se na jeden litr.

Jeden objem roztoku A se smísí se dvěma objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.9.2 Indikátorový roztok methylčerveně

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje. Tento indikátor (čtyři až pět kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.10 Varné kamínky pemzy, promyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

4.11 Síran amonný p.a.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Destilační aparatura sestavená z destilační baňky dostatečného objemu napojené na chladič přes destilační přestupník s účinným lapačem kapek.

Poznámka 1

Různé typy aparatur, schválené a doporučené pro toto stanovení, jsou se všemi svými konstrukčními detaily znázorněny na obrázcích 1, 2, 3 a 4.

5.2 Pipety na 10, 20, 25, 50, 100, 200 ml.

5.3 Odměrná baňka na 500 ml.

5.4 Rotační třepačka (35 až 40 otáček za minutu).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Příprava roztoku k analýze**

Nejprve se provede zkouška rozpustnosti vzorku ve vodě při pokojové teplotě a koncentraci 2 % (m/V). Podle údajů v tabulce 1 se do odměrné baňky na 500 ml s přesností na 0,001 g naváží 5, 7 nebo 10 g zkušebního vzorku připraveného k analýze. Podle výsledku zkoušky rozpustnosti se dále postupuje takto:

a) *Výrobky zcela rozpustné ve vodě*

Do baňky se nalije množství vody potřebné pro rozpuštění vzorku; protřepe se a po úplném rozpuštění se doplní po značku a důkladně se promíchá.

b) *Výrobky ne zcela rozpustné ve vodě*

Do baňky se odměří 50 ml vody a poté 20 ml kyseliny chlorovodíkové (4.1). Protřepe se a nechá se stát tak dlouho, dokud se nepřestane vyvíjet oxid uhličitý. Poté se přidá 400 ml vody a třepe se půl hodiny na rotační třepačce (5.4) Doplní se po značku vodou, promíchá se a zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby.

7.2 **Analýza roztoku**

Podle zvolené varianty se do předlohy odměří množství odměrného roztoku kyseliny sírové, které je uvedeno v tabulce 1. Přidá se odpovídající množství indikátorového roztoku (4.9.1 nebo 4.9.2) a v případě potřeby rovněž voda v takovém množství, aby bylo dosaženo objemu alespoň 50 ml. Konec nástavce chladiče musí být pod hladinou roztoku.

Podle údajů v tabulce se do destilační baňky aparatury napipetuje poměrná část ([1]) čirého roztoku. Přidá se voda, aby bylo dosaženo objemu asi 350 ml a několik varných kamínků pemzy (4.10) k regulaci varu.

Sestaví se destilační aparatura a poté se velmi opatrně, aby nedošlo k žádným ztrátám amoniaku, přidá k obsahu destilační baňky 10 ml koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného (4.8) nebo 20 ml činidla v případech, kdy bylo k rozpuštění vzorku použito 20 ml kyseliny chlorovodíkové (4.1). Baňka se zvolna zahřívá, aby nedošlo k příliš bouřlivému varu. Jakmile dojde k varu, destiluje se rychlostí asi 100 ml za 10 až 15 minut; celkový objem destilátu musí činit asi 250 ml ([2]). Jakmile již není pravděpodobné, že se bude vyvíjet další amoniak, sníží se předloha tak, aby se konec chladiče dostal nad hladinu kapaliny.

Následně se pomocí vhodného činidla ověří, zda veškerý amoniak je zcela vydestilován. Nástavec chladiče se poté omyje malým množstvím vody a přebytečná kyselina se titruje odměrným roztokem hydroxidu sodného nebo draselného předepsaným pro zvolenou variantu (viz poznámka 2).

Poznámka 2

Pro zpětnou titraci je možno použít odměrných roztoků různé koncentrace za předpokladu, že objemy použité pro titraci nepřekračují 40 až 45 ml.

7.3 **Slepý pokus**

Za stejných podmínek se provede slepý pokus a jeho výsledek se zohlední ve výpočtu konečného výsledku.

7.4 **Kontrolní zkouška**

Před provedením analýz je nutné zkontrolovat, zda je destilační aparatura v pořádku a zda je postup prováděn správně; k tomuto účelu se použije poměrná část čerstvě připraveného roztoku síranu amonného (4.11), která obsahuje maximální množství dusíku předepsané pro zvolenou variantu.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Výsledek analýzy se vyjádří v procentech amonného dusíku v hnojivu přijatém k analýze.

9. PŘÍLOHY

Jak je uvedeno v poznámce 1 kapitoly 5.1 „Přístroje a pomůcky“, na obrázcích 1, 2, 3, a 4 jsou znázorněny konstrukční detaily různých druhů zařízení uvedených v tomto dokumentu.

([1]) Množství amonného dusíku obsažené v poměrné části odebrané dle tabulky 1 činí přibližně:
– 0,05 g pro variantu a,
– 0,10 g pro variantu b,
– 0,20 g pro variantu c.

([2]) Chladič musí být nastaven tak, aby byl zaručen plynulý odtok kondenzátu. Destilace by měla být ukončena do 30 až 40 minut.

Tabulka 1

Stanovení amonného dusíku a amonného a dusičnanového dusíku v hnojivech

Tabulka navážek, ředění a výpočtů pro každou z variant a), b) a c) uvedených metod

Varianta a

Přibližné nejvyšší množství destilovaného dusíku: 50 mg.

0,1N kyselina sírová v předloze: 50 ml.

Zpětná titrace 0,1N roztokem NaOH nebo KOH.

Deklarovaný obsah dusíku v hnojivu (N %)	Navážka (g)	Ředění (ml)	Destilované množství roztoku vzorku (ml)	Vyjádření výsledků [1] (% N = (50 – A) × F)
0– 5	10	500	50	(50 – A) × 0,14
5– 10	10	500	25	(50 – A) × 0,28
10– 15	7	500	25	(50 – A) × 0,40
15– 20	5	500	25	(50 – A) × 0,56
20– 40	7	500	10	(50 – A) × 1,00

Varianta b

Přibližné nejvyšší množství destilovaného dusíku: 100 mg.

0,2N kyselina sírová v předloze: 50 ml.

Zpětná titrace 0,2N roztokem NaOH nebo KOH.

Deklarovaný obsah dusíku v hnojivu (N %)	Navážka (g)	Ředění (ml)	Destilované množství roztoku vzorku (ml)	Vyjádření výsledků [1] (% N = (50 – A) × F)
0– 5	10	500	100	(50 – A) × 0,14
5– 10	10	500	50	(50 – A) × 0,28
10– 15	7	500	50	(50 – A) × 0,40
15– 20	5	500	50	(50 – A) × 0,56
20– 40	7	500	20	(50 – A) × 1,00

Varianta c

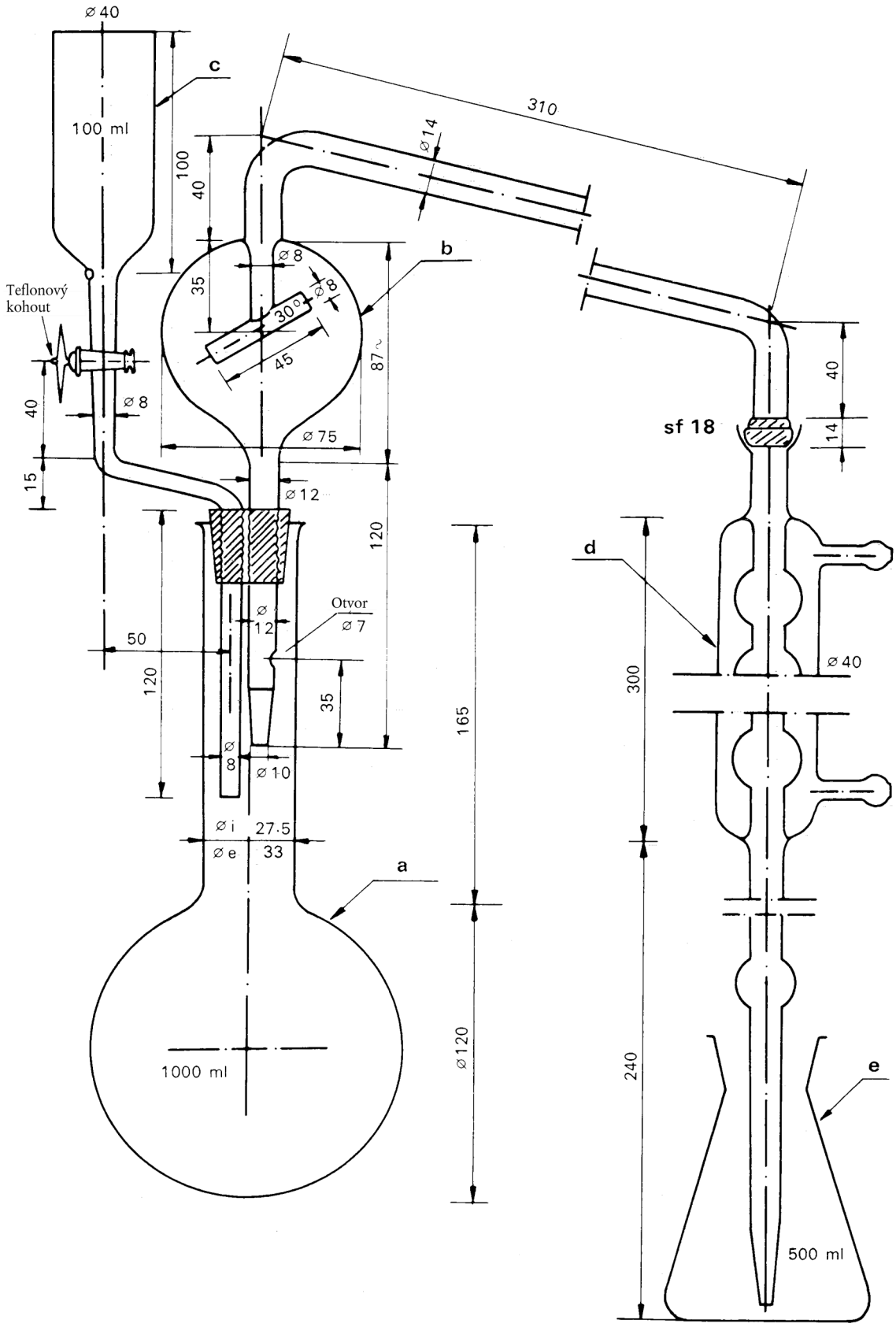
Přibližné nejvyšší množství destilovaného dusíku: 200 mg.

0,5N kyselina sírová v předloze: 35 ml.

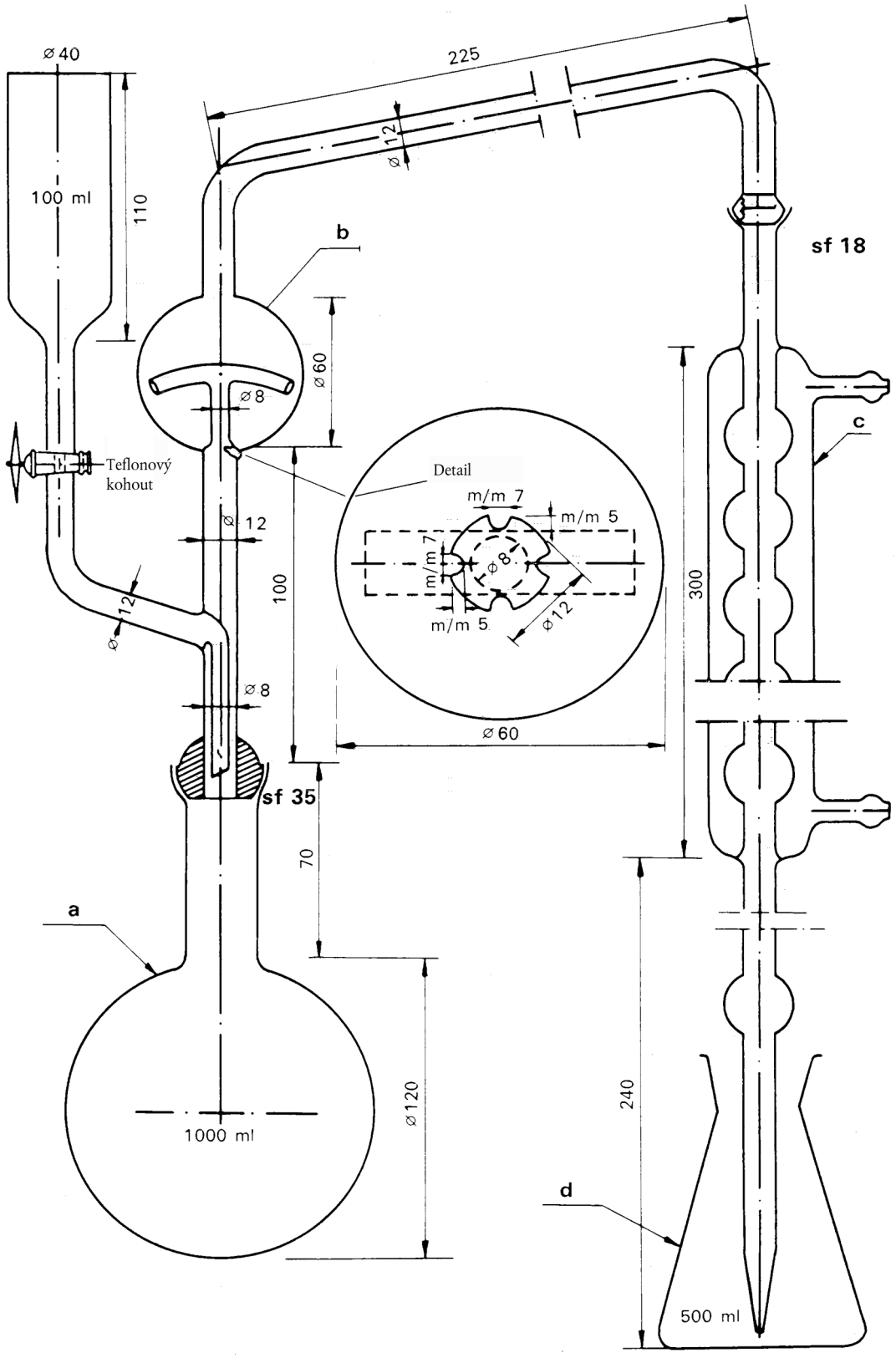
Zpětná titrace 0,5N roztokem NaOH nebo KOH.

Deklarovaný obsah dusíku v hnojivu (N %)	Navážka (g)	Ředění (ml)	Destilované množství roztoku vzorku (ml)	Vyjádření výsledků [1] (% N = (50 – A) × F)
0– 5	10	500	200	(35 – A) × 0,175
5– 10	10	500	100	(35 – A) × 0,350
10– 15	7	500	100	(35 – A) × 0,500
15– 20	5	500	100	(35 – A) × 0,700
20– 40	5	500	50	(35 – A) × 1,400

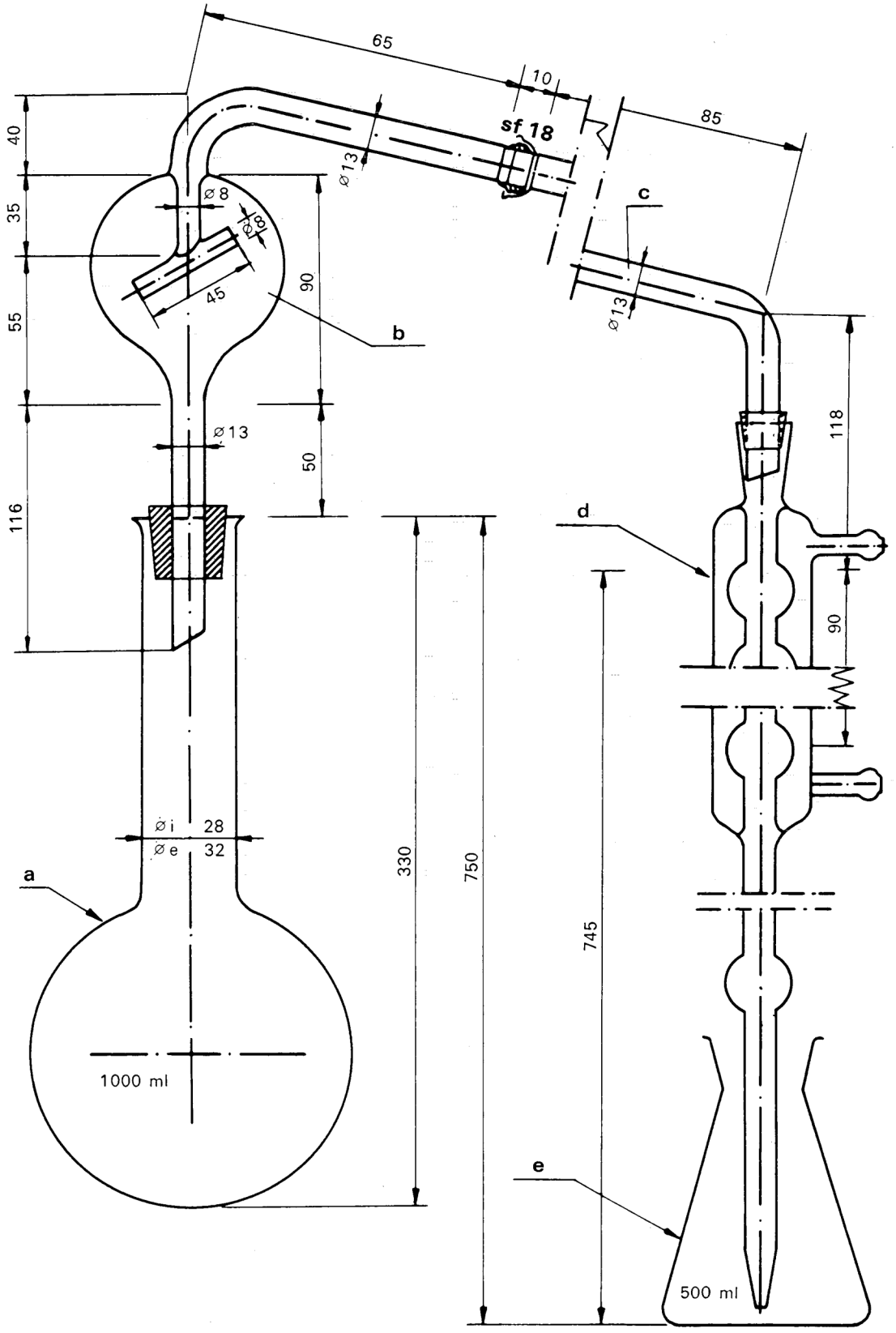
[1] Ve vzorci pro vyjádření výsledků:
50 nebo 35 = počet mililitrů odměrného roztoku kyseliny sírové v předloze;
A = počet mililitrů hydroxidu sodného nebo draselného použitých při zpětné titraci;
F = faktor zahrnující navážku, ředění, poměrnou část roztoku vzorku k destilaci a objemový ekvivalent.


⌀ 40
c
100 ml
100
40
310
⌀ 14
b
⌀ 8
35
⌀ 8
30°
45
87
Teflonový kohout
40
⌀ 8
⌀ 75
15
⌀ 12
120
sf 18
40
14
d
Otvor
⌀ 7
⌀ 12
50
120
35
165
⌀ 8
⌀ 10
⌀ i 27·5
⌀ e 33
a
1000 ml
⌀ 120
300
⌀ 40
240
e
500 ml

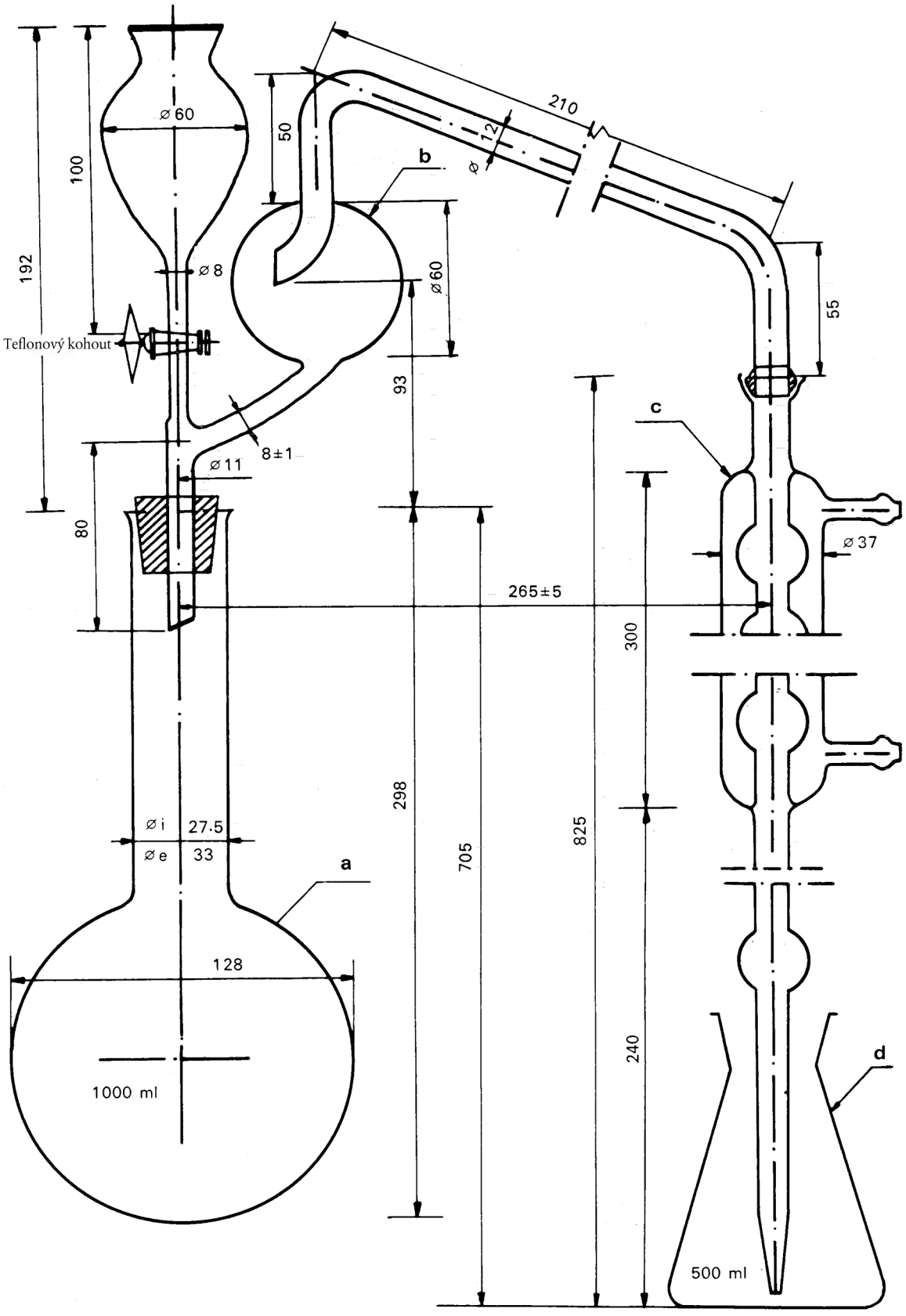
Obrázek 1


⌀40
225
⌀12
100 ml
110
b
sf 18
⌀60
⌀8
c
Teflonový kohout
Detail
m/m 7
m/m 5
⌀12
100
300
⌀8
m/m 7
m/m 5
⌀8
⌀12
⌀60
sf 35
70
a
⌀120
1000 ml
240
d
500 ml

Obrázek 2


65
10
85
sf 18
ø13
ø13
c
40
35
55
116
ø8
ø8
45
90
b
50
ø13
118
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
1000 ml
e
500 ml

Obrázek 3


ø 60
100
192
ø 8
Teflonový kohout
50
210
12
ø
b
ø 60
93
55
c
8±1
ø 11
80
ø 37
265±5
300
298
705
825
ø i
27.5
ø e
33
a
128
1000 ml
240
d
500 ml

Obrázek 4

Vysvětlivky k obrázkům 1, 2, 3 a 4

Obrázek 1

a) Destilační baňka s dlouhým válcovým hrdlem s obrubou okraje o obsahu 1 000 ml.

b) Destilační nástavec destilační baňky s lapačem kapek, napojený k chladiči pomocí kulového zábrusu č. 18 (kulový zábrus pro připojení k chladiči lze nahradit vhodným pryžovým spojem).

c) Nálevka pro přidávání hydroxidu sodného s teflonovým kohoutem (kohout lze rovněž nahradit pryžovým spojem s Hofmannovou svorkou).

d) Šestikuličkový chladič s kulovým zábrusem č. 18 na přítoku, na odtoku spojený pryžovým spojem se skleněným nástavcem. (Pokud je napojení na destilační nástavec provedeno pryžovým spojem, může být kulový zábrus nahrazen nástavcem o odpovídajícím průměru s obrubou okraje.)

e) Předloha o obsahu 500 ml na shromažďování destilátu.

Aparatura je zhotovena ze skla, které při používání nevnáší do destilátu žádné alkalické látky.

Obrázek 2

a) Destilační baňka s krátkým hrdlem o obsahu 1 000 ml s kulovým zábrusem (č. 35).

b) Destilační nástavec s lapačem kapek a kulovým zábrusem (č. 35) na přítoku a kulovým zábrusem (č. 18) na odtoku, po straně připojen k nálevce pro přidávání hydroxidu sodného s teflonovým kohoutem.

c) Šestikuličkový chladič s kulovým zábrusem (č. 18) na přítoku a na odtoku připojený pryžovým spojem ke skleněnému nástavci.

d) Předloha o obsahu 500 ml na shromažďování destilátu.

Aparatura je zhotovena ze skla, které při používání nevnáší do destilátu žádné alkalické látky.

Obrázek 3

a) Destilační baňka s dlouhým hrdlem o obsahu 750 nebo 1 000 ml s válcovým hrdlem a s obrubou okraje.

b) Destilační nástavec s lapačem kapek a kulovým zábrusem (č. 18) na odtoku.

c) Spojovací nástavec s kulovým zábrusem (č. 18) na přítoku a odkapávací kužel na odtoku (připojení k destilačnímu nástavci lze provést místo kulovým zábrusem také pryžovým spojem).

d) Šestikuličkový chladič na odtoku připojený ke skleněnému nástavci pryžovým spojem.

e) Předloha o obsahu 500 ml na shromažďování destilátu.

Aparatura je zhotovena ze skla, které při používání nevnáší do destilátu žádné alkalické látky.

Obrázek 4

a) Destilační baňka s dlouhým hrdlem o obsahu 1 000 ml s válcovým hrdlem s obrubou okraje.

b) Destilační nástavec s lapačem kapek a kulovým zábrusem (č. 18) na odtoku, po straně připojen k nálevce pro přidávání hydroxidu sodného s teflonovým kohoutem (kulový zábrus může být nahrazen vhodnou pryžovým spojem; kohout může být nahrazen pryžovým spojem s Hofmannovou svorkou)

c) Šestikuličkový chladič s kulovým zábrusem (č. 18) na přítoku, na odtoku připojený ke skleněnému nástavci pryžovým spojem. (Pokud je napojení na destilační nástavec provedeno pryžovým spojem, může být kulový zábrus nahrazen nástavcem o odpovídajícím průměru s obrubou okraje.)

d) Předloha o obsahu 500 ml na shromažďování destilátu.

Aparatura je zhotovena ze skla, které při používání nevnáší do destilátu žádné alkalické látky.

Metody 2.2

STANOVENÍ DUSIČNANOVÉHO A AMONNÉHO DUSÍKU

Metoda 2.2.1

STANOVENÍ DUSIČNANOVÉHO A AMONNÉHO DUSÍKU PODLE ULSCHE

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení dusičnanového a amonného dusíku redukcí podle Ulsche.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tuto metodu lze použít pro všechna dusíkatá hnojiva včetně vícesložkových hnojiv, v kterých je dusík přítomen výhradně jako dusičnanový nebo jako dusičnanový a amonný.

3. PODSTATA METODY

Redukce dusičnanů a dusitanů kovovým železem v kyselém prostředí na amoniak a vytěsnění amoniaku přidáním nadbytku hydroxidu sodného; destilace amoniaku a vázání amoniaku ve známém objemu odměrného roztoku kyseliny sírové. Titrace přebytku kyseliny sírové roztokem hydroxidu sodného nebo draselného o známém titru.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda bez oxidu uhličitého a všech dusíkatých sloučenin.

4.1 Zředěná kyselina chlorovodíková: 1 objem HCl (ρ = 1,18) a 1 objem vody.

4.2 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1 N.

4.3 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,1 N.

4.4 Roztok kyseliny sírové bez amoniaku, přibližně 30 % H_2SO_4 (m/V).

4.5 Práškové železo redukované vodíkem (předepsané množství železa musí být schopno zredukovat nejméně 0,05 g dusičnanového dusíku).

4.6 Roztok hydroxidu sodného, přibližně 30 % NaOH (ρ = 1,33), bez amoniaku.

4.7 Roztoky indikátorů.

4.7.1 Směsný indikátor

Roztok A: v 37 ml 0,1N hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní na jeden litr.

Smíchá se jeden objem roztoku A se dvěma objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.7.2 Indikátorový roztok methylčerveně

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje.

Tento indikátor (4 až 5 kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.8 Varné kamínky pemzy, promyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

4.9 Dusičnan sodný p.a.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Viz metoda 2.1 „Stanovení amonného dusíku“.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1 „Příprava vzorku“.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Příprava roztoku k analýze**

Viz metoda 2.1 „Stanovení amonného dusíku“.

7.2 **Postup**

Do předlohy se podle údajů v tabulce 1 metody 2.1 (varianta a) přesně odměří 50 ml odměrného roztoku kyseliny sírové a přidá se odpovídající množství indikátorového roztoku (4.7.1 nebo 4.7.2). Konec nástavce chladiče musí být pod hladinou odměrného roztoku.

Do destilační baňky se napipetuje poměrná část čirého roztoku podle údajů v tabulce 1 metody 2.1 (varianta a). Podstatné množství dusíku je amonný a dusičnanový dusík. Přidá se 350 ml vody a 20 ml 30 % roztoku kyseliny sírové (4.4), protřepe se a přidá se 5 g redukovaného železa (4.5). Hrdlo baňky se pomocí střičky opláchne několika mililitry vody a nasadí se na něj malá skleněná nálevka s dlouhým stonkem.

Roztok se jednu hodinu zahřívá ve vroucí vodní lázni a poté se stonek nálevky opláchne několika mililitry vody. Oplach se zachytí do analyzovaného roztoku. Sestaví se destilační aparatura. Postupuje se tak, aby nedošlo k žádným ztrátám amoniaku. K obsahu destilační baňky se přidá 50 ml koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného (4.6), nebo 60 ml koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného (4.6), pokud bylo k rozpuštění vzorku použito 20 ml kyseliny chlorovodíkové (4.1). Sestaví se destilační aparatura. Amoniak se vydestiluje podle pokynů v metodě 2.1.

7.3 **Slepý pokus**

Za stejných podmínek se provede slepý pokus (s vynecháním vzorku) a jeho výsledek se zohlední při výpočtu konečného výsledku.

7.4 **Kontrolní zkouška**

Před provedením analýz se zkontroluje, zda je destilační aparatura v pořádku a zda je postup prováděn správně; za tímto účelem se použije poměrná část čerstvě připraveného roztoku dusičnanu sodného (4.9) obsahujícího 0,045 až 0,050 g dusíku a stanoví se obsah dusíku v této části.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Výsledek analýzy se vyjádří v procentech dusičnanového dusíku nebo dusičnanového a amonného dusíku v hnojivu přijatém k analýze.

Metoda 2.2.2

STANOVENÍ DUSIČNANOVÉHO A AMONNÉHO DUSÍKU PODLE ARNDA

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení dusičnanového a amonného dusíku redukcí podle Arnda (upravený pro každou z variant a), b) a c)).

2. OBLAST POUŽITÍ

Viz metoda 2.2.1.

3. PODSTATA METODY

Redukce dusičnanů a dusitanů na amoniak v neutrálním vodném roztoku pomocí slitiny kovů složené z 60 % Cu a 40 % Mg (Arndova slitina) za přítomnosti chloridu hořečnatého ($MgCl_2$).

Destilace amoniaku a jeho vázání ve známém objemu odměrného roztoku kyseliny sírové. Titrace přebytku kyseliny roztokem hydroxidu sodného nebo draselného o známém titru.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda bez oxidu uhličitého a všech dusíkatých sloučenin.

4.1 Zředěná kyselina chlorovodíková: 1 objem HCl (ρ = 1,18) a 1 objem vody.

4.2 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1 N

4.3 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,1 N

} pro variantu a

4.4 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,2 N

4.5 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,2 N

} pro variantu b (viz metoda 2.1, poznámka 2).

4.6 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,5 N

4.7 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,5 N

} pro variantu c (viz metoda 2.1, poznámka 2)

4.8 Roztok hydroxidu sodného, přibližně 2 N.

4.9 Arndova slitina p.a.: velikost zrna do 1 mm.

4.10 Chlorid hořečnatý, 20 % roztok.

V jednolitrové baňce s rovným dnem se rozpustí 200 g chloridu hořečnatého ($MgCl_2 6H_2O$) v přibližně 600–700 ml vody. S cílem předejít pěnění se přidá 15 g síranu hořečnatého ($MgSO_4 7H_2O$).

Po rozpuštění se přidají 2 g oxidu hořečnatého a několik varných kamínků pemzy a suspenze se zkoncentruje varem na asi 200 ml (tím se odstraní případné stopy amoniaku z reakčních činidel). Po vychladnutí se objem doplní na jeden litr a zfiltruje.

4.11 Roztoky indikátorů

4.11.1 Směsný indikátor

Roztok A: v 37 ml 0,1N hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní se na jeden litr.

Smísí se 1 objem roztoku A se 2 objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.11.2 Indikátorový roztok methylčerveně

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje. Tento indikátor (čtyři až pět kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.11.3 Indikátorový roztok kongočerveně

V jednom litru teplé vody se rozpustí 3 g kongočerveně a po vychladnutí se v případě potřeby zfiltruje. Tento indikátor lze použít místo obou předchozích indikátorů při neutralizaci kyselých výluhů před destilací tak, že se použije 0,5 ml indikátoru na 100 ml neutralizované kapaliny.

4.12 Varné kamínky pemzy promyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

4.13 Dusičnan sodný p.a.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Viz metoda 2.1 „Stanovení amonného dusíku“.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Příprava roztoku k analýze**

Viz metoda 2.1 „Stanovení amonného dusíku“.

7.2 **Analýza roztoku**

Do předlohy destilační aparatury se podle zvolené varianty přesně odměří množství odměrného roztoku kyseliny sírové podle tabulky 1 v metodě 2.1. Přidá se odpovídající množství zvoleného indikátorového roztoku (4.11.1 nebo 4.11.2) a podle potřeby tolik vody, aby bylo dosaženo objemu nejméně 50 ml. Konec nástavce chladiče musí sahat pod hladinu roztoku.

Podle údajů v tabulce k metodě 2.1 se do destilační baňky napipetuje poměrná část čirého roztoku vzorku.

Přidá se tolik vody, aby se získal konečný objem asi 350 ml (viz poznámka 1), dále se přidá 10 g Arndovy slitiny (4.9), 50 ml roztoku chloridu hořečnatého (4.10) a několik kousků pemzy (4.12). Baňka se rychle připojí k destilační aparatuře. Asi 30 minut se opatrně zahřívá. Poté se zahřívání zesílí a vydestiluje se amoniak. Destilace trvá asi hodinu. Po uplynutí této doby musí mít zbytek v baňce sirupovitou formu. Po skončení destilace se přebytek kyseliny v předloze ztitruje podle postupu uvedeného v metodě 2.1.

Poznámka 1

Pokud je analyzovaný roztok kyselý (po přídavku 20 ml HCl (1 + 1) (4.1) pro rozpuštění vzorku podle 7.1), zneutralizuje se poměrná část odebraná k analýze takto: Do destilační baňky, která obsahuje odebranou poměrnou část, se přidá asi 250 ml vody a potřebné množství jednoho z indikátorů (4.11.1, 4.11.2 nebo 4.11.3). Pečlivě se protřepe.

Zneutralizuje se 2N roztokem hydroxidu sodného (4.8) a opět okyselí jednou kapkou kyseliny chlorovodíkové (1 + 1) (4.1). Dále se postupuje podle bodu 7.2. odst. 2.

7.3 **Slepý pokus**

Za stejných podmínek se provede slepý pokus a jeho výsledek se zohlední při výpočtu konečného výsledku.

7.4 **Kontrolní zkouška**

Před provedením analýz se zkontroluje, zda je destilační aparatura v pořádku a zda je postup prováděn správně, a to stanovením obsahu dusíku v poměrné části čerstvě připraveného roztoku dusičnanu sodného (4.13) obsahujícího podle zvolené varianty 0,050 až 0,150 g dusíku.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Viz metoda 2.2.1, bod 8.

Metoda 2.2.3

STANOVENÍ DUSIČNANOVÉHO A AMONNÉHO DUSÍKU PODLE DEVARDY

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení dusičnanového a amonného dusíku redukcí podle Devardy [upravený pro každou z variant a), b) a c)].

2. OBLAST POUŽITÍ

Viz metoda 2.2.1.

3. PODSTATA METODY

Redukce dusičnanů a dusitanů na amoniak v silně alkalickém prostředí pomocí slitiny kovů složené ze 45 % hliníku (Al), 5 % zinku (Zn) a 50 % mědi (Cu) (Devardova slitina). Destilace amoniaku a jeho vázání ve známém objemu odměrného roztoku kyseliny sírové; titrace přebytku kyseliny roztokem hydroxidu sodného nebo draselného o známém titru.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda bez oxidu uhličitého a všech dusíkatých sloučenin.

4.1 Zředěná kyselina chlorovodíková: 1 objem HCl (ρ = 1,18) a 1 objem vody.

4.2 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1N

4.3 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,1 N

} pro variantu a.

4.4 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,2 N

4.5 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,2 N

} pro variantu b (viz metoda 2.1, poznámka 2).

4.6 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,5 N

4.7 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,5 N

} pro variantu c (viz metoda 2.1, poznámka 2).

4.8 Devardova slitina p.a.:

Zrnitost: 90 až 100 % pod 0,25 mm, 50 až 75 % pod 0,075 mm. Jakost se zjistí u balení obsahujícího maximálně 100 g.

Doporučují se předem naplněné lahvičky s obsahem maximálně 100 g.

4.9 Roztok hydroxidu sodného, asi 30 % NaOH (ρ = 1,33) bez amoniaku.

4.10 Roztoky indikátorů.

4.10.1 Směsný indikátor

Roztok A: v 37 ml 0,1N hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní se na jeden litr.

Smísí se 1 objem roztoku A se 2 objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.10.2 Indikátorový roztok methylčerveně

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje.

Tento indikátor (čtyři až pět kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.11 Ethanol, 95 až 96 %.

4.12 Dusičnan sodný p.a.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Viz metoda 2.1.

5.1 Destilační aparatura sestavená z destilační baňky o dostatečném objemu, destilačního přestupníku s účinným lapačem kapek, chladiče a předlohou s vodním uzávěrem, aby nedošlo k žádným ztrátám amoniaku.

Aparatura doporučená pro toto stanovení je se všemi konstrukčními detaily znázorněna na obrázku 5.

5.2 Pipety na 10, 20, 25, 50, 100 a 200 ml.

5.3 Odměrná baňka na 500 ml.

5.4 Rotační třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Příprava analyzovaného roztoku**

Viz metoda 2.1 „Stanovení amonného dusíku“.

7.2 **Analýza roztoku**

Množství dusičnanového dusíku obsažené v poměrné části roztoku nesmí překročit maximální množství uvedené v tabulce 1.

Do předlohy destilační aparatury se podle zvolené varianty přesně odměří množství odměrného roztoku kyseliny sírové podle tabulky 1 k metodě 2.1. Přidá se odpovídající množství zvoleného indikátorového roztoku (4.10.1 nebo 4.10.2) a podle potřeby tolik vody, aby bylo dosaženo objemu nejméně 50 ml. Konec nástavce chladiče musí sahat pod hladinu roztoku. Vodní uzávěr musí být naplněn vodou.

Do destilační baňky destilační aparatury se napipetuje poměrná část čirého roztoku vzorku podle údajů v tabulce 1 k metodě 2.1.

Do destilační baňky se přidá tolik vody, aby se získal objem 250 až 300 ml, a dále 5 ml ethanolu (4.11) a 4 g Devardovy slitiny (4.8) (viz poznámka 2).

Při dodržení nezbytných opatření, jejichž účelem je zabránit ztrátám amoniaku, se do destilační baňky přidá asi 30 ml 30 % roztoku hydroxidu sodného (4.9). V případě rozkladu vzorku v kyselině se toto množství zvýší tak, aby se neutralizovala kyselina chlorovodíková (4.1) přítomná v poměrné části roztoku vzorku. Destilační baňka se připojí k aparatuře a zajistí se těsnost spojení. Baňka se opatrně protřepe, aby se obsah promíchal.

Zahřívá se na malém plameni tak, aby se vývoj vodíku po půl hodině zřetelně snížil a kapalina začala vřít. Zahřívání se zesílí, aby se během 30 minut předestilovalo nejméně 200 ml kapaliny. (Destilace nemá trvat déle než 45 minut.)

Po ukončení destilace se předloha oddělí od aparatury a do předlohy se pečlivě opláchne nástavec chladiče a přidá se celý obsah vodního uzávěru. Poté se přebytek kyseliny se titruje postupem uvedeným v metodě 2.1.

Poznámka 2

Za přítomnosti vápenatých solí, jako je dusičnan vápenatý nebo dusičnan vápenatoamonný, je nezbytné před destilací přidat na každý gram vzorku hnojiva v poměrné části 0,700 g fosforečnanu sodného ($Na_2HPO_4.2H_2O$), aby nedošlo k vytvoření $Ca(OH)_2$.

7.3 **Slepý pokus**

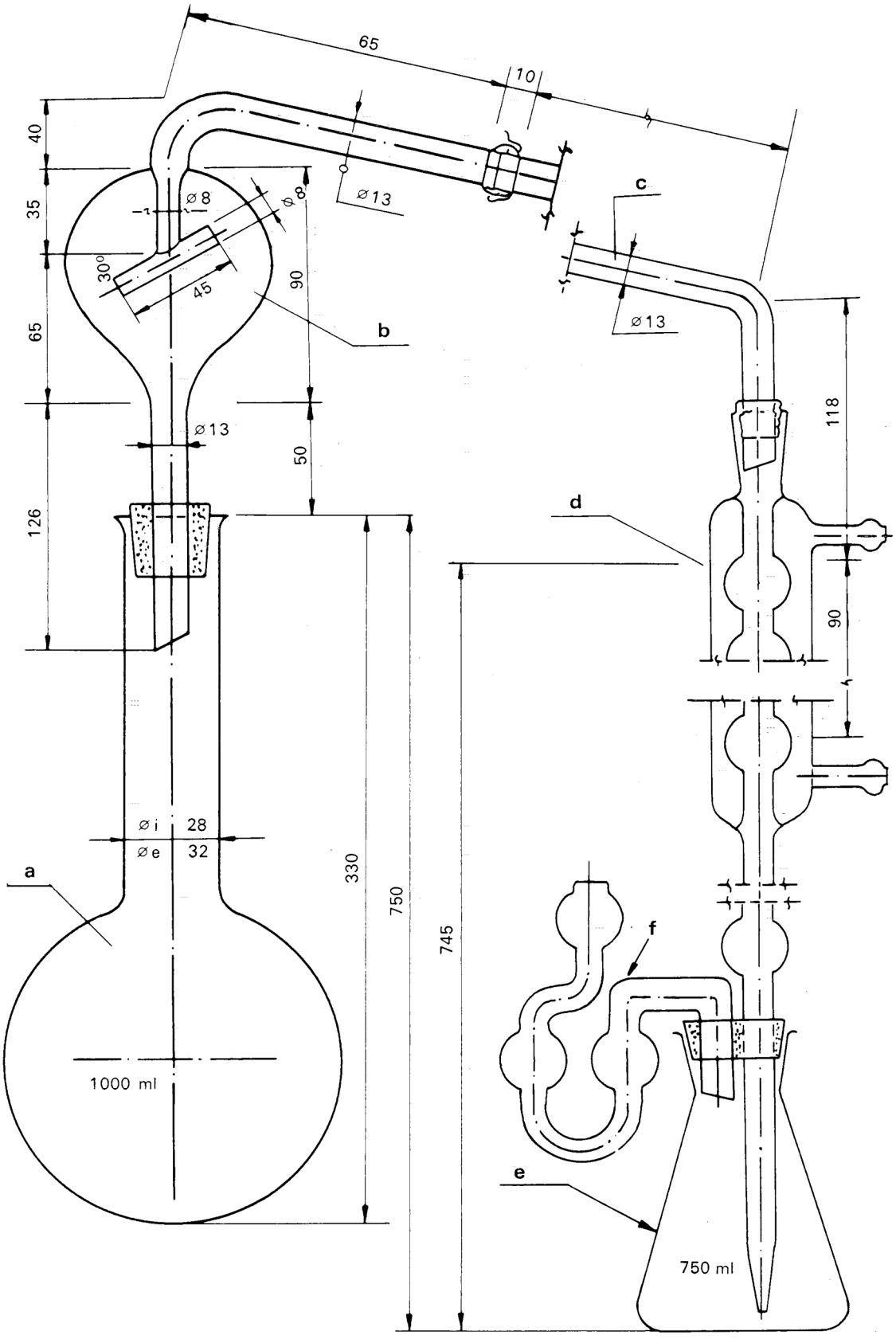
Za stejných podmínek se provede slepý pokus a jeho výsledek se zohlední při výpočtu konečného výsledku.

7.4 **Kontrolní zkouška**

Před provedením analýz se zkontroluje, zda je destilační aparatura v pořádku a zda je postup prováděn správně, a to stanovením obsahu dusíku v poměrné části čerstvě připraveného roztoku dusičnanu sodného (4.12) obsahujícího podle zvolené varianty 0,050 až 0,150 g dusičnanového dusíku.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Viz metoda 2.2.1, bod 8.


65
10
40
35
65
126
⌀8
⌀8
30°
45
90
⌀13
b
c
⌀13
⌀13
50
118
d
90
⌀i 28
⌀e 32
a
330
750
745
f
1000 ml
e
750 ml

Obrázek 5

Vysvětlivky k obrázku 5

a) Destilační baňka o obsahu 750 ml (1 000 ml), s dlouhým válcovým hrdlem s obrubou okraje.

b) Destilační nástavec s lapačem kapek a kulovým zábrusem č. 18 na odtoku.

c) Spojovací nástavec s kulovým zábrusem (č. 18) na přítoku a odkapávacím kuželem na odtoku (připojení k destilačnímu nástavci lze provést namísto kulovým zábrusem také pryžovým spojem).

d) Šestikuličkový chladič na odtoku připojený pryžovým spojem ke skleněnému nástavci, který je společně s vodním uzávěrem f) vsazen do zátky.

e) Předloha na 750 ml.

f) Vodní uzávěr, který zabraňuje ztrátám amoniaku.

Aparatura je zhotovena ze skla, které při používání nevnáší do destilátu žádné alkalické látky.

Metody 2.3

STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU

Metoda 2.3.1

STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU V DUSÍKATÉM VÁPNU BEZ DUSIČNANŮ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení celkového dusíku v dusíkatém vápnu bez dusičnanů.

2. OBLAST POUŽITÍ

Výhradně pro dusíkaté vápno (bez dusičnanů).

3. PODSTATA METODY

Po rozkladu podle Kjeldahla se vzniklý amonný dusík vytěsní hydroxidem sodným a zachytí se a stanoví v odměrném roztoku kyseliny sírové.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda bez oxidu uhličitého a všech dusíkatých sloučenin.

4.1 Zředěná kyselina sírová (ρ = 1,54); jeden objem kyseliny sírové (ρ = 1,84) a jeden objem vody.

4.2 Síran draselný p.a.

4.3 Katalyzátor:Oxid měďnatý (CuO), 0,3 až 0,4 g pro každé stanovení, nebo ekvivalentní množství pentahydrátu síranu měďnatého (CuSO4·5H2O), 0,95 až 1,25 g pro každé stanovení.

4.4 Roztok hydroxidu sodného, asi 30 % NaOH (ρ = 1,33), bez amoniaku.

4.5 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1 N

4.6 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,1 N

} pro variantu a (viz metoda 2.1).

4.7 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,2 N

4.8 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,2 N

} pro variantu b (viz metoda 2.1, poznámka 2).

4.9 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,5 N

4.10 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,5 N

} pro variantu c (viz metoda 2.1, poznámka 2)

4.11 Roztoky indikátorů

4.11.1 Směsný indikátor.

Roztok A: v 37 ml 0,1N hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní se na jeden litr.

Smísí se 1 objem roztoku A se 2 objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.11.2 Indikátorový roztok methylčerveně

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje. Tento indikátor (čtyři až pět kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.12 Varné kamínky pemzy promyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

4.13 Thiokyanatan draselný p.a.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Destilační aparatura, viz metoda 2.1 „Stanovení amonného dusíku“.

5.2 Kjeldahlova baňka s dlouhým hrdlem o vhodném objemu.

5.3 Pipety na 50, 100 a 200 ml.

5.4 Odměrná baňka na 250 ml.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Příprava roztoku k analýze**

Do Kjeldahlovy baňky se s přesností na 0,001 g naváží 1 g zkušebního vzorku. Přidá se 50 ml zředěné kyseliny sírové (4.1), 10 až 15 g síranu draselného (4.2) a katalyzátor (4.3). Zahřívá se k varu, aby se odpařila voda, opatrně se vaří 2 hodiny, nechá se vychladnout a zředí se 100 až 150 ml vody. Znovu se ochladí, suspenze se kvantitativně převede do odměrné baňky na 250 ml, objem se doplní po značku vodou, protřepe se a zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby.

7.2 **Analýza roztoku**

Podle zvolené varianty (viz metoda 2.1) se pipetou odebere 50, 100 nebo 200 ml takto získaného roztoku. Po přidání přebytku hydroxidu sodného (4.4) se vydestiluje a stanoví amoniak postupem popsaným v metodě 2.1.

7.3 **Slepý pokus**

Za stejných podmínek se provede slepý pokus (s vynecháním vzorku) a zohlední se při výpočtu konečného výsledku.

7.4 **Kontrolní zkouška**

Před provedením analýz se zkontroluje, zda je destilační aparatura v pořádku a zda je postup prováděn správně, a to stanovením obsahu dusíku v poměrné části roztoku thiokyanatanu draselného (4.13). Poměrná část má obsahovat takové množství dusíku, jaké obsahuje zkušební vzorek použitý k přípravě analyzovaného roztoku.

8 VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Výsledek analýzy se vyjádří v procentech dusíku v hnojivu přijatém k analýze.

Varianta a: $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$;

Varianta b: $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$;

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

Metoda 2.3.2

STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU V DUSÍKATÉM VÁPNU OBSAHUJÍCÍM DUSIČNANY

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení celkového dusíku v dusíkatém vápnu.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tuto metodu lze použít výhradně pro dusíkaté vápno obsahující dusičnany.

3. PODSTATA METODY

Přímý rozklad Kjeldahlovou metodou nelze v případě dusíkatého vápna s obsahem dusičnanů použít. Proto je dusičnanový dusík před rozkladem podle Kjeldahla zredukován kovovým železem a chloridem cínatým na amoniak.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda bez oxidu uhličitého a dusíkatých sloučenin.

4.1 Kyselina sírová (ρ = 1,84).

4.2 Práškové železo redukované vodíkem, p.a.

4.3 Síran draselný p.a., jemně mletý.

4.4 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1 N

4.5 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,1 N

} pro variantu a (viz metoda 2.1).

4.6 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,2 N

4.7 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,2 N

} pro variantu b (viz metoda 2.1, poznámka 2).

4.8 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,5 N

4.9 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,5 N

} pro variantu c (viz metoda 2.1, poznámka 2).

4.10 Roztoky indikátorů

4.10.1 Směsný indikátor

Roztok A: v 37 ml 0,1N hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní se na jeden litr.

Smísí se 1 objem roztoku A se 2 objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.10.2 Indikátorový roztok methylčerveně.

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje. Tento indikátor (čtyři až pět kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.11 Roztok chloridu cínatého.

Ve 400 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (ρ = 1,18) se rozpustí 120 g $SnCl_2.2H_2O$ a doplní se vodou na jeden litr. Roztok musí být dokonale čirý a měl by být připraven bezprostředně před použitím. Je nezbytné zkontrolovat redukční schopnost chloridu cínatého.

Poznámka

Za účelem ověření redukční schopnosti chloridu cínatého se ve 2 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (ρ = 1,18) rozpustí 0,5 g $SnCl_2.2H_2O$ a doplní se vodou na 50 ml. Poté se přidá 5 g Seignettovy soli (vinanu sodnodraselného) a tolik hydrogenuhličitanu sodného, aby lakmusový papírek vykázal alkalickou reakci.

Titruje se 0,1N roztokem jodu za přítomnosti škrobového roztoku jako indikátoru.

1 ml 0,1N roztoku jodu odpovídá 0,01128 g $SnCl_2.2H_2O$.

Nejméně 80 % celkového cínu obsaženého v takto připraveném roztoku musí být ve dvojmocné formě, čemuž při titraci odpovídá spotřeba nejméně 35 ml 0,1N roztoku jodu.

4.12 Roztok hydroxidu sodného s obsahem asi 30 % NaOH (ρ = 1,33) bez amoniaku.

4.13 Standardní roztok dusičnanového a amonného dusíku.

Do odměrné baňky na 250 ml se naváží 2,5 g dusičnanu draselného p.a. a 10,160 g síranu amonného p.a. Rozpustí se ve vodě a doplní se po značku vodou. 1 ml tohoto roztoku obsahuje 0,010 g dusíku.

4.14 Varné kamínky pemzy, promyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Viz metoda 2.3.1.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Příprava roztoku k analýze**

Do Kjeldahlovy baňky se s přesností na 0,001 g naváží 1 g vzorku. Přidá se 0,5 g práškového železa (4.2) a 50 ml roztoku chloridu cínatého (4.11), protřepe se a nechá se půl hodiny stát. Během stání se po 10 a 20 minutách znovu protřepe. Poté se přidá 10 g síranu draselného (4.3) a 30 ml kyseliny sírové (4.1). Zahřeje se k varu a poté, co se objeví bílé páry, se pokračuje ještě hodinu. Nechá se vychladnout a zředí se 100 až 150 ml vody. Suspenze se kvantitativně převede do odměrné baňky na 250 ml, nechá se opět vychladnout a objem se doplní po značku vodou. Protřepe se a zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby. (Místo toho, aby byla suspenze v odměrné baňce převedena k provedení variant a), b) nebo c) metody 2.1, může být amonný dusík ze zředěného roztoku po rozkladu oddestilován a stanoven přímo po přidání velkého přebytku hydroxidu sodného (4.12).

7.2 **Analýza roztoku**

Podle zvolené varianty a, b nebo c (viz metoda 2.1) se pipetou odebere 50, 100 nebo 200 ml takto získaného roztoku. Po přidání přebytku hydroxidu sodného (4.12) se vydestiluje a stanoví amoniak postupem popsaným v metodě 2.1.

7.3 **Slepý pokus**

Za stejných podmínek se provede slepý pokus (s vynecháním vzorku) a jeho výsledek se zohlední při výpočtu konečného výsledku.

7.4 **Kontrolní zkouška**

Před provedením analýz se zkontroluje, zda je destilační aparatura v pořádku a zda je postup prováděn správně, a to stanovením obsahu dusíku v poměrné části čerstvě připraveného standardního roztoku (4.13). Obsah amonného a dusičnanového dusíku v této poměrné části má být srovnatelný s množstvím kyanamidového a dusičnanového dusíku obsaženého v dusíkatém vápně obsahujícím dusičnany.

Za tímto účelem se do Kjeldahlovy baňky odměří 20 ml standardního roztoku (4.13).

Analýza se provede podle postupu popsaného v bodech 7.1 a 7.2.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Výsledek analýzy se vyjádří jako obsah celkového dusíku (N) v hnojivu přijatém pro analýzu v procentech.

Varianta a: N % = (50 − A) x 0,7;

Varianta b: N % = (50 − A) x 0,7;

Varianta c: N % = (35 − A) × 0,875.

Metoda 2.3.3.

STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU V MOČOVINĚ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení celkového dusíku v močovině.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda se vztahuje výhradně na hnojiva na bázi močoviny bez dusičnanů.

3. PODSTATA METODY

Močovinový dusík se kvantitativně varem za přítomnosti kyseliny sírové převede na amoniak, který se vydestiluje z alkalického prostředí a váže se v přebytku odměrného roztoku kyseliny sírové. Přebytek kyseliny se titruje roztokem hydroxidu sodného nebo draselného o známém titru.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda bez oxidu uhličitého a všech dusíkatých sloučenin.

4.1 Koncentrovaná kyselina sírová (ρ = 1,84).

4.2 Roztok hydroxidu sodného, přibližně 30 %, (ρ =,33), bez amoniaku.

4.3 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1 N

4.4 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,1 N

} 4.9. pro variantu a (viz metoda 2.1)

4.5 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,2 N

4.6 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,2 N

} pro variantu b (viz metoda 2.1, poznámka 2).

4.7 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,5 N

4.8 Hydroxid sodný nebo draselný bez uhličitanů: odměrný roztok 0,5 N

} pro variantu c (viz metoda 2.1, poznámka 2)

4.9. Roztoky indikátorů

4.9.1 Směsný indikátor.

Roztok A: v 37 ml 0,1N hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní se na jeden litr.

Smísí se 1 objem roztoku A se 2 objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.9.2 Indikátorový roztok methylčerveně

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje. Tento indikátor (4 až 5 kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.10 Varné kamínky pemzy promyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

4.11 Močovina p.a.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Destilační aparatura, viz metoda 2.1 „Stanovení amonného dusíku“.

5.2 Odměrná baňka na 500 ml.

5.3 Pipety na 25, 50 a 100 ml.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Příprava roztoku k analýze**

Do Kjeldahlovy baňky na 300 ml se s přesností na 0,001 g naváží 2,5 g zkušebního vzorku a ovlhčí se 20 ml vody. Za protřepávání se přidá 20 ml koncentrované kyseliny sírové (4.1) a několik skleněných kuliček k zabránění bouřlivého varu. Na hrdlo baňky se nasadí nálevka s dlouhým stonkem, aby se zabránilo rozstříknutí roztoku, a zahřívá se nejdříve na malém plameni a poté silněji do vývinu bílých par (30 až 40 minut).

Ochladí se a zředí 100 až 150 ml vody. Roztok se kvantitativně převede do odměrné baňky na 500 ml a jakákoliv sedlina se odstraní. Nechá se vychladnout na pokojovou teplotu. Objem se doplní vodou, protřepe se a v případě potřeby se zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby.

7.2 **Analýza roztoku**

Podle zvolené varianty (viz metoda 2.1) se pipetou odebere 25, 50, nebo 100 ml takto získaného roztoku a amoniak se vydestiluje postupem popsaným v metodě 2.1. Dbá se na to, aby bylo do destilační baňky přidáno dostatečné množství roztoku NaOH (ρ = 1,33) (4.2), aby byl zajištěn velký přebytek hydroxidu sodného.

7.3 **Slepý pokus**

Za stejných podmínek se provede slepý pokus (s vynecháním vzorku) a jeho výsledek se zohlední při výpočtu konečného výsledku.

7.4 **Kontrolní zkouška**

Před provedením analýz se zkontroluje, zda je destilační aparatura v pořádku a zda je postup prováděn správně, a to stanovením obsahu dusíku v poměrné části čerstvě připraveného roztoku močoviny (4.11).

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Výsledek analýzy se vyjádří v procentech jako obsah dusíku v hnojivu přijatém pro analýzu.

Varianta a: N % = (50 − A) x 1,12;

Varianta b: N % = (50 − A) x 1,12;

Varianta c: N % = (35 − A) x 1,40.

Metoda 2.4

STANOVENÍ KYANAMIDOVÉHO DUSÍKU

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení kyanamidového dusíku.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda je použitelná pro dusíkaté vápno a dusíkaté vápno s dusičnanem.

3. PODSTATA METODY

Kyanamidový dusík se vysráží jako sloučenina stříbra a ve sraženině se stanoví Kjeldahlovou metodou.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda bez oxidu uhličitého a všech dusíkatých sloučenin.

4.1 Ledová kyselina octová.

4.2 Roztok amoniaku, 10 % (ρ = 0,96).

4.3 Amoniakální roztok stříbrné soli podle Tollense:

500 ml 10 % roztoku dusičnanu stříbrného ($AgNO_3$) se smíchá ve vodě s 500 ml 10 % amoniaku (4.2).

Tento roztok se nemá zbytečně vystavovat působení světla, tepla nebo vzduchu. Roztok se dá obvykle uchovat několik let. Činidlo je použitelné, dokud je roztok čirý.

4.4 Koncentrovaná kyselina sírová (ρ = 1,84).

4.5 Síran draselný p.a.

4.6 Katalyzátory: Oxid měďnatý (CuO), 0,3 až 0,4 g na jedno stanovení, nebo odpovídající množství pentahydrátu síranu měďnatého ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 0,95 až 1,25 g na jedno stanovení.

4.7 Roztok hydroxidu sodného, přibližně 30 % NaOH, (ρ = 1,33), bez amoniaku.

4.8 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1 N.

4.9 Hydroxid sodný nebo draselný: odměrný roztok 0,1 N.

4.10 Roztoky indikátorů

4.10.1 Směsný indikátor

Roztok A: v 37 ml 0,1N hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní se na jeden litr.

Smísí se 1 objem roztoku A se 2 objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.10.2 Indikátorový roztok methylčerveně

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje. Tento indikátor (čtyři až pět kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.11 Varné kamínky pemzy promyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

4.12 Thiokyanatan draselný p.a.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Destilační aparatura, viz metoda 2.1 „Stanovení amonného dusíku".

5.2 Odměrná baňka na 500 ml (např. Stohmannova).

5.3 Kjeldahlova baňka s dlouhým hrdlem o dostatečném objemu (300 až 500 ml).

5.4 Pipeta na 50 ml.

5.5 Rotační třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Bezpečnostní opatření**

Při manipulaci s jakýmkoli amoniakálním roztokem stříbrné soli se musí používat ochranné brýle. Jakmile se na povrchu kapaliny vytvoří tenký film, může při míchání dojít k explozi. Proto se vyžaduje nejvyšší opatrnost.

7.2 **Příprava roztoku k analýze**

S přesností na 0,001 g se do malé skleněné třecí misky naváží 2,5 g zkušebního vzorku. Vzorek se třikrát rozetře s vodou a po každém rozetření se voda slije do Stohmannovy odměrné baňky na 500 ml. Třecí miska, tlouček a nálevka se pomocí střičky opláchnou tak, aby byl vzorek převeden do odměrné baňky kvantitativně. Do baňky se přidá tolik vody, aby celkový obsah činil asi 400 ml, a dále se přidá 15 ml ledové kyseliny octové (4.1). Třepe se dvě hodiny na rotačním třepacím stroji (5.5).

Doplní se vodou na 500 ml, promíchá se a zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby.

Analýza se provede co nejrychleji.

7.3 **Analýza roztoku**

Do kádinky na 250 ml se pipetou převede 50 ml filtrátu.

Roztok se slabě zalkalizuje roztokem amoniaku (4.2) a za protřepávání se přidá 30 ml horkého roztoku amonné stříbrné soli podle Tollense (4.3), aby se vysrážel žlutý kyanamid stříbrný.

Sraženina se nechá stát do příštího dne, poté se zfiltruje a sraženina se promyje studenou vodou, dokud neobsahuje žádný amoniak.

Ještě vlhký filtr se sraženinou se vloží do Kjeldahlovy baňky, přidá se 10 až 15 g síranu draselného (4.5), jeden z katalyzátorů (4.6) v předepsaném množství a poté 50 ml vody a 25 ml koncentrované kyseliny sírové (4.4).

Baňka se za mírného třepání zvolna zahřívá k varu.

Poté se zahřívání zesílí a obsah se vaří, dokud není bezbarvý nebo světlezelený.

Vaří se ještě jednu hodinu, poté se nechá vychladnout. Kapalina se z Kjeldahlovy baňky kvantitativně převede do destilační baňky, přidá se několik varných kamínků pemzy (4.11) a opatrně se zředí vodou na celkový objem asi 350 ml. Promíchá se a nechá vychladnout.

Amoniak se vydestiluje podle varianty a) metody 2.1, po přidání nadbytku hydroxidu sodného NaOH (4.7).

7.4 **Slepý pokus**

Za stejných podmínek se provede slepý pokus (s vynecháním vzorku) a jeho výsledek se zohlední při výpočtu konečného výsledku.

7.5 **Kontrolní zkouška**

Před provedením analýz se zkontroluje, zda je destilační aparatura v pořádku a zda je postup prováděn správně, a to stanovením obsahu dusíku v poměrné části čerstvě připraveného roztoku thiokyanatanu draselného (4.12), která obsahuje 0,05 g dusíku.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Výsledek analýzy se vyjádří v procentech jako obsah kyanamidového celkového dusíku v hnojivu přijatém pro analýzu.

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

Metoda 2.5

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ BIURETU V MOČOVINĚ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení biuretu v močovině.

2. OBLAST POUŽITÍ

Metoda se vztahuje výhradně na močovinu.

3. PODSTATA METODY

V alkalickém prostředí za přítomnosti vinanu sodno-draselného tvoří biuret s dvojmocnou mědí fialový měďnatý komplex. Extinkce roztoku se změří při vlnové délce asi 546 nm (nanometrů).

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda bez oxidu uhličitého a amoniaku. Kvalita této vody je při tomto stanovení zvláště důležitá.

4.1 Methanol, čistý.

4.2 Kyselina sírová přibližně 0,1 N.

4.3 Hydroxid sodný přibližně 0,1 N.

4.4 Alkalický roztok vinanu sodno-draselného.

V jednolitrové odměrné baňce se v 500 ml vody rozpustí 40 g čistého hydroxidu sodného a nechá se vychladnout. Přidá se 50 g vinanu sodno-draselného ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) a doplní se po značku. Roztok se před použitím nechá 24 hodin stát.

4.5 Roztok síranu měďnatého.

V jednolitrové odměrné baňce se v 500 ml vody rozpustí 15 g síranu měďnatého ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) a doplní se po značku.

4.6 Čerstvě připravený odměrný roztok biuretu.

V odměrné baňce na 250 ml se ve vodě rozpustí 0,250 g čistého biuretu ([1]). Doplní se na 250 ml. 1 ml tohoto roztoku obsahuje 0,001 g biuretu.

4.7 Indikátorový roztok.

V odměrné baňce na 100 ml se rozpustí 0,1 g methylčerveně v 50 ml 95 % ethanolu a doplní se vodou na 100 ml. Pokud v baňce zůstává nerozpustný zbytek, roztok se zfiltruje.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Spektrofotometr nebo fotometr s filtrem, o dostatečné citlivosti nejméně 0,5 % T ([2]).

5.2 Odměrné baňky na 100, 250 a 1 000 ml.

5.3 Pipety na 2, 5, 10, 20, 25 a 50 ml nebo byreta na 25 ml s dělením po 0,05 ml.

5.4 Kádinka na 250 ml.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Kalibrační křivka**

Do sedmi odměrných baněk na 100 ml se napipetuje 0, 2, 5, 10, 20, 25 a 50 ml odměrného roztoku biuretu (4.6). Destilovanou vodou se doplní přibližně na 50 ml, přidá se kapka indikátorového roztoku (4.7) a v případě potřeby se zneutralizuje 0,1N kyselinou sírovou (4.2). Za protřepávání se přidá 20 ml alkalického roztoku vinanu (4.4) a poté 20 ml roztoku síranu měďnatého (4.5).

([1]) Biuret je možno předem přečistit promytím 10 % vodným roztokem amoniaku, poté acetonem a vysušením ve vakuu.
([2]) Vysvětlení použitých symbolů je uvedeno v dodatku v bodě 9.

Poznámka

Tyto roztoky (4.4 a 4.5) se musí odměřit a přidat dvěma byretami nebo raději pipetami.

Doplní se destilovanou vodou na 100 ml, promíchá se a nechá se 15 minut stát při teplotě 30 ± 2 °C.

Extinkce každého roztoku se měří v kyvetách dostatečné tloušťky proti nulovému roztoku biuretu při vlnové délce přibližně 546 nm.

Kalibrační křivka se sestrojí tak, že se na svislou osu vynesou buď hodnoty extinkce (k)[8] na jednotku tloušťky kyvety (1 cm), nebo, při použití kyvet o stejné tloušťce, hodnoty extinkce (E), a na vodorovnou osu odpovídající množství biuretu v mg.

7.2 **Příprava roztoku k analýze**

S přesností na 0,001 g se naváží 10 g připraveného vzorku.V odměrné baňce na 250 ml se rozpustí ve 150 ml vody. Po rozpuštění se roztok doplní po značku. V případě potřeby se zfiltruje přes skládaný filtrační papír.

Poznámka 1

Obsahuje-li analyzovaný vzorek více než 0,015 g amonného dusíku, rozpustí se v kádince na 250 ml v 50 ml methanolu (4.1). Po odpaření na objem asi 25 ml se kvantitativně převede do odměrné baňky na 250 ml. Doplní se vodou po značku. V případě potřeby se zfiltruje přes suchý skládaný filtr do suché nádoby.

Poznámka 2

Odstranění opalescence: Přítomnost jakékoliv koloidní látky může způsobit potíže při filtraci. Roztok k analýze se v takovém případě připraví takto: Zkušební vzorek se rozpustí ve 150 ml vody. Přidají se 2 ml 1N kyseliny chlorovodíkové. Roztok se zfiltruje přes 2 husté filtry do odměrné baňky na 250 ml. Filtry se promyjí vodou a filtrát v odměrné baňce se doplní po značku. Dále se postupuje podle metody popsané v bodě 7.3.

7.3 **Stanovení**

Podle předpokládaného obsahu biuretu se do odměrné baňky na 100 ml napipetuje 25 nebo 50 ml roztoku uvedeného v bodě 7.2 a v případě potřeby se zneutralizuje 0,1N činidlem (4.2 nebo 4.3) s použitím methylčerveně jako indikátoru. Se stejnou přesností jako při konstrukci kalibrační křivky se přidá 20 ml zásaditého roztoku vinanu sodno-draselného (4.4) a 20 ml roztoku mědi (4.5). Doplní se po značku, pečlivě se protřepe a nechá se 15 minut stát při 30 ± 2 °C.

Poté se provedou fotometrická měření a vypočte se množství biuretu přítomné v močovině.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

C je hmotnost biuretu v miligramech odečtená z kalibrační křivky a V je objem poměrné části:

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

9. DODATEK

Je-li Jo intenzita svazku monochromatických paprsků (dané vlnové délky) před průchodem transparentním tělesem, a je-li J intenzita tohoto svazku paprsků po průchodu tímto tělesem, pak:

— faktor propustnosti: $T = \frac{J}{J_o}$

— opacita: $O = \frac{J_o}{J}$

— extinkce: $E = \log O$

— extinkce na jednotku optické dráhy: $k = \frac{E}{s}$

— koeficient specifické extinkce: $K = \frac{E}{c \times s}$

kde:

s = tloušťka vrstvy v centimetrech

c = koncentrace v mg na litr

k = specifický faktor pro každou látku podle Lambert-Beerova zákona.

Metody 2.6

STANOVENÍ RŮZNÝCH FOREM DUSÍKU přítomných vedle sebe

Metoda 2.6.1

STANOVENÍ RŮZNÝCH FOREM DUSÍKU PŘÍTOMNÝCH VEDLE SEBE V HNOJIVECH OBSAHUJÍCÍCH DUSÍK JAKO DUSIČNANOVÝ, AMONNÝ, MOČOVINOVÝ A KYANAMIDOVÝ

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení obsahu každé z forem dusíku v přítomnosti ostatních.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda je použitelná pro všechna hnojiva podle směrnice 76/116/EHS obsahující dusík v různých formách.

3. PODSTATA METODY

3.1 **Celkový rozpustný a nerozpustný dusík**

Podle seznamu typů standardních hnojiv (příloha I ke směrnici 76/116/EHS) je toto stanovení použitelné pro výrobky obsahující kyanamid vápenatý.

3.1.1 Nejsou-li přítomny dusičnany, mineralizuje se vzorek přímým rozkladem podle Kjeldahla.

3.1.2 Jsou-li přítomny dusičnany, mineralizuje se vzorek rozkladem podle Kjeldahla po redukci kovovým železem a chloridem cínatým.

V obou případech se amoniak stanoví podle metody 2.1.

Poznámka

Pokud analýza prokazuje obsah nerozpustného dusíku vyšší než 0,5 % hmot., má se za to, že hnojivo obsahuje jiné formy nerozpustného dusíku, které nejsou zahrnuty v seznamu ve směrnici 76/116/EHS.

3.2 **Rozpustné formy dusíku**

V různých poměrných částech odebraných z téhož roztoku vzorku se stanoví následující formy dusíku:

3.2.1 celkový rozpustný dusík:

3.2.1.1 pokud nejsou přítomny dusičnany, přímým rozkladem podle Kjeldahla;

3.2.1.2 jsou-li přítomny dusičnany, rozkladem podle Kjeldahla v poměrné části roztoku po redukci podle Ulsche; amoniak se v obou případech stanoví podle metody 2.1;

3.2.2 celkový rozpustný dusík s výjimkou dusičnanového dusíku rozkladem podle Kjeldahla po odstranění dusičnanového dusíku síranem železnatým v kyselém prostředí; amoniak se stanoví podle metody 2.1;

3.2.3 dusičnanový dusík jako rozdíl:

3.2.3.1 není-li přítomen kyanamid vápenatý, jako rozdíl mezi 3.2.1.2 a 3.2.2 a/nebo mezi celkovým rozpustným dusíkem (3.2.1.2) a součtem amonného dusíku a močovinového organického dusíku (3.2.4 + 3.2.5);

3.2.3.2 je-li přítomen kyanamid vápenatý, jako rozdíl mezi (3.2.1.2) a (3.2.2) a/nebo mezi (3.2.1.2) a součtem (3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6);

3.2.4 amonný dusík:

3.2.4.1 pouze za přítomnosti amonného dusíku a amonného a dusičnanového dusíku podle postupu popsaného v metodě 1;

3.2.4.2 za přítomnosti močovinového dusíku a/nebo kyanamidového dusíku studenou destilací po mírné alkalizaci; amoniak se zachytí v odměrném roztoku kyseliny sírové a stanoví podle metody 2.1;

3.2.5 močovinový dusík:

3.2.5.1 buď přeměnou pomocí ureázy na amoniak, který se titruje odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové,

nebo

3.2.5.2 gravimetricky s xanthydrolem: biuret, který se při tom také vysráží, je možno bez velké chyby započítat spolu s močovinovým dusíkem, protože jeho celkový obsah ve vícesložkových hnojivech bývá obecně nízký,

nebo

3.2.5.3 jako rozdíl podle následující tabulky:

Případ	Dusičnanový dusík	Amonný dusík	Kyanamidový dusík	Močovinový dusík
1	není přítomen	je přítomen	je přítomen	(3.2.1.1) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	je přítomen	je přítomen	je přítomen	(3.2.2) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	není přítomen	je přítomen	není přítomen	(3.2.1.1) – (3.2.4.2)
4	je přítomen	je přítomen	není přítomen	(3.2.2) – (3.2.4.2)

3.2.6 kyanamidový dusík vysrážením jako sloučenina se stříbrem, dusík se stanoví ve sraženině Kjeldahlovou metodou.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

4.1 Síran draselný p.a.

4.2. Práškové železo redukované vodíkem p.a. (předepsané množství železa musí být schopno zredukovat nejméně 50 mg dusičnanového dusíku).

4.3 Thiokyanatan draselný p.a.

4.4 Dusičnan draselný p.a.

4.5 Síran amonný p.a.

4.6 Močovina p.a.

4.7 Kyselina sírová, zředěná 1:1 (V/V).

4.8 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,2 N.

4.9 Koncentrovaný roztok hydroxidu sodného. Vodný roztok NaOH, asi 30 % (m/V), bez amoniaku.

4.10 Hydroxid sodný nebo draselný: odměrný roztok 0,2 N, bez uhličitanů.

4.11 Roztok chloridu cínatého

120 g $SnCl_2 2H_2O$ se rozpustí ve 400 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (ρ = 1,18) a doplní se vodou na jeden litr. Roztok musí být dokonale čirý a je třeba jej připravit bezprostředně před použitím.

Poznámka

Je bezpodmínečně nutné zkontrolovat redukční schopnost chloridu cínatého. Ve 2 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (ρ = 1,18) se rozpustí 0,5 g $SnCl_2.2H_2O$ a doplní se vodou na 50 ml. Poté se přidá 5 g Seignettovy soli (vinanu sodnodraselného) a tolik hydrogenuhličitanu sodného, aby lakmusový papírek vykázal alkalickou reakci.

Titruje se 0,1N roztokem jodu za přítomnosti škrobového roztoku jako indikátoru.

1 ml 0,1N roztoku jodu odpovídá 0,01128 g $SnCl_2.2H_2O$.

V takto připraveném roztoku musí být nejméně 80 % celkového cínu ve dvojmocné formě. Při titraci se musí spotřebovat nejméně 35 ml 0,1N roztoku jodu.

4.12 Kyselina sírová, (ρ = 1,84).

4.13 Kyselina chlorovodíková, zředěná 1: 1 (V/V).

4.14 Kyselina octová: 96 – 100 %.

4.15 Kyselina sírová, asi 30 % roztok (m/V) H_2SO_4, bez amoniaku

4.16 Síran železnatý: krystalický $FeSO_4.7H_2O$.

4.17 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1 N.

4.18 Oktanol.

4.19 Nasycený roztok uhličitanu draselného.

4.20 Hydroxid sodný nebo draselný: odměrný roztok 0,1 N (bez uhličitanů).

4.21 Nasycený roztok hydroxidu barnatého.

4.22 Roztok uhličitanu sodného: 10 % (m/V).

4.23 Kyselina chlorovodíková: 2 N.

4.24 Kyselina chlorovodíková: odměrný roztok 0,1 N.

4.25 Roztok ureázy.

0,5 g aktivní ureázy se suspenduje ve 100 ml destilované vody. Pomocí 0,1N kyseliny chlorovodíkové (4.24) se upraví pH na 5,4 (měří se pH-metrem).

4.26 Xanthydrol.

5% roztok v ethanolu nebo methanolu (4.31) (nepoužívají se výrobky vykazující velký nerozpustný podíl). Roztok vydrží v dobře uzavřené láhvi, chráněný před světlem, asi 3 měsíce.

4.27 Katalyzátory: Oxid měďnatý (CuO), 0,3 až 0,4 g na jedno stanovení, nebo ekvivalentní množství pentahydrátu síranu měďnatého ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 0,95 až 1,25 g na jedno stanovení.

4.28 Varné kamínky pemzy promyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

4.29 Roztoky indikátorů.

4.29.1 Směsný indikátor.

Roztok A: v 37 ml 0,1N hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní na jeden litr.

Smíchá se jeden objem roztoku A se dvěma objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.29.2 Indikátorový roztok methylčerveně

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje. Tento indikátor (4 až 5 kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.30 Indikátorové papírky.

Lakmusové, s bromthymolovou modří (nebo jiné papírky, které jsou citlivé na pH v oblasti 6 až 8).

4.31 Ethanol nebo methanol: 95% roztok.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Destilační aparatura

Viz metoda 2.1.

5.2 Aparatura pro stanovení amonného dusíku analytickým postupem 7.2.5.3 (viz obrázek 6).

Aparatura je sestavena z nádoby speciálního tvaru se zábrusem a s uzavíratelným postranním hrdlem, spojovací trubicí s lapačem kapek a svislou trubicí pro přívod vzduchu. Trubice mohou být napojeny na reakční nádobu jednoduchou provrtanou pryžovou zátkou. Zvláštní význam má tvar zakončení trubic, které slouží k přivedení a rozvedení plynu, neboť musí zajistit dobré rozvedení bublin plynu v reakční nádobě, jakož i v absorbční nádobě. Jako nejvhodnější se jeví hřibovité zakončení o vnějším průměru 20 mm a se šesti otvory o průměru 1 mm po obvodu.

5.3 Aparatura pro stanovení močovinového dusíku pomocí ureázy 7.2.6.1.

Skládá se z Erlenmeyerovy baňky na 300 ml s dělicí nálevkou a malou absorbční nádobou (viz obrázek 7).

5.4 Rotační třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu)

5.5 pH-metr

5.6 Regulovatelná sušárna

5.7 Laboratorní sklo:

— pipety na 2, 5, 10, 20, 25, 50 a 100 ml,

— Kjelhdalova baňka s dlouhým hrdlem na 300 ml a 500 ml,

— odměrné baňky na 100, 250, 500 a 1 000 ml,

— skleněné filtrační kelímky, velikost pórů 5 až 15 μm,

— třecí misky.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Celkový rozpustný a nerozpustný dusík**

7.1.1 *Za nepřítomnosti dusičnanů*

7.1.1.1 **Rozklad**

S přesností na 0,001 g se naváží takové množství zkušebního vzorku, které obsahuje nejvýše 100 mg dusíku a převede se do baňky destilační aparatury (5.1). Přidá se 10 až 15 g síranu draselného (4.1), jeden z katalyzátorů (4.27) a několik varných kamínků (4.28). Poté se přidá 50 ml zředěné kyseliny sírové (4.7) a opatrně se promíchá. Zahřívá se nejdříve zvolna a přitom se občas promíchá, dokud se nepřestane tvořit pěna. Poté se zahřívá silněji, až kapalina stejnoměrně vře, a nechá se vařit ještě hodinu poté, co se roztok vyčeří. Přitom je třeba dbát na to, aby na stěnách baňky neulpěly žádné organické podíly. Poté se nechá vychladnout. Za stálého míchání se opatrně přidá asi 350 ml vody. Je třeba zajistit co nejdokonalejší rozpuštění. Po ochlazení se baňka připojí k destilační aparatuře (5.1).

7.1.1.2 **Destilace amoniaku**

Do předlohy aparatury (5.1) se přesnou pipetou napipetuje 50 ml 0,2N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.8). Přidá se indikátor (4.29.1 nebo 4.29.2). Je třeba zajistit, aby konec chladiče sahal nejméně 1 cm pod hladinu roztoku.

Za nezbytných opatření pro zabránění ztrát amoniaku se k obsahu destilační baňky opatrně přidá dostatečné množství koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného (4.9), aby se kapalina silně zalkalizovala (zpravidla stačí 120 ml; zkontroluje se přidáním několika kapek fenolftaleinu. Na konci destilace musí být roztok v baňce ještě zřetelně alkalický). Ohřev baňky se nastaví tak, aby se během půl hodiny předestilovalo 150 ml. Lakmusovým papírkem (4.30) se zkontroluje, zda destilace proběhla kompletně. Není-li tomu tak, předestiluje se dalších 50 ml a kontrola se opakuje, dokud další podíl nevykazuje na lakmusovém papírku (4.30) neutrální reakci. Poté se předloha sníží, předestiluje se ještě několik mililitrů a konec chladiče se opláchne. Přebytek kyseliny se titruje 0,2N odměrným roztokem hydroxidu sodného nebo draselného (4.10), dokud nedojde ke změně barvy indikátoru.

7.1.1.3 **Slepý pokus**

Za stejných podmínek se provede slepý pokus a jeho výsledek se zohlední při výpočtu konečného výsledku.

7.1.1.4 **Vyjádření výsledků**

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

kde:

a = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při slepém pokusu provedeném tak, že se do předlohy aparatury (5.1) napipetuje 50 ml 0,2N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.8),

A = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při analýze,

M = hmotnost zkušebního vzorku v gramech.

7.1.2 *Za přítomnosti dusičnanů*

7.1.2.1 **Zkušební vzorek**

S přesností na 0,001 g se naváží takové množství vzorku, aby neobsahovalo více než 40 mg dusičnanového dusíku.

7.1.2.2 **Redukce dusičnanů**

Vzorek se v malé třecí misce smíchá s 50 ml vody. Převede se co nejmenším množstvím destilované vody do Kjeldahlovy baňky na 500 ml. Přidá se 5 g redukovaného železa (4.2) a 50 ml roztoku chloridu cínatého (4.11). Protřepe se a nechá se půl hodiny stát. Během této doby se po 10 a 20 minutách promíchá.

7.1.2.3 **Rozklad podle Kjeldahla**

Přidá se 30 ml kyseliny sírové (4.12), 5 g síranu draselného (4.1), jeden z katalyzátorů (4.27) a několik varných kamínků (4.28). Mírně nakloněná baňka se zvolna zahřívá. Ohřev se pomalu zesiluje a roztok se často protřepává, aby směs zůstala suspendovaná; kapalina nejdříve ztmavne a poté se vyčeří a vytvoří se žlutozelená suspenze bezvodého síranu železnatého. Po vyčeření se roztok zahřívá ještě hodinu, udržuje se mírný var. Nechá se vychladnout. Obsah baňky se opatrně vyjme pomocí malého množství vody a do baňky se po troškách přidá 100 ml vody. Promíchá se a obsah baňky se převede do odměrné baňky na 500 ml. Kjeldahlova baňka se několikrát vypláchne destilovanou vodou. Objem se doplní vodou, promíchá se a zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby.

7.1.2.4 **Analýza roztoku**

Do baňky destilační aparatury (5.1) se napipetuje poměrná část, která obsahuje nejvýše 100 mg dusíku. Destilovanou vodou se zředí asi na 350 ml a přidá se několik varných kamínků (4.28), baňka se připojí k destilační aparatuře a stanovení pokračuje tak, jak je popsáno v 7.1.1.2.

7.1.2.5 **Slepý pokus**

Viz 7.1.1.3.

7.1.2.6 **Vyjádření výsledků**

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

kde

a = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při slepém pokusu provedeném tak, že se do předlohy aparatury (5.1) napipetuje 50 ml 0,2N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.8),

A = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané podle 7.1.2.4.

7.2 **Formy rozpustného dusíku**

7.2.1 *Příprava roztoku k analýze*

Do odměrné baňky na 500 ml se s přesností na 0,001 g naváží 10 g vzorku.

7.2.1.1 **Hnojiva neobsahující kyanamidový dusík**

Do baňky se odměří 50 ml vody a poté 20 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové (4.13). Protřepe se a nechá se stát, dokud se nepřestane vyvíjet oxid uhličitý. Poté se přidá 400 ml vody a půl hodiny se třepe na rotačním třepacím stroji (5.4). Objem se doplní vodou, promíchá se a zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby.

7.2.1.2 **Hnojiva obsahující kyanamidový dusík**

Do baňky se odměří 400 ml vody a několik kapek methylčerveně (4.29.2). V případě potřeby se roztok okyselí kyselinou octovou (4.14). Přidá se navíc 15 ml kyseliny octové (4.14). Třepe se 2 hodiny na rotačním třepacím stroji (5.4). V případě potřeby se během této operace roztok znovu okyselí kyselinou octovou (4.14). Objem se doplní vodou, promíchá se, ihned se zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby a okamžitě se provede stanovení kyanamidového dusíku.

V obou případech se jednotlivé rozpustné formy dusíku stanoví v den, kdy byl roztok připraven. Začíná se stanovením kyanamidového dusíku a močovinového dusíku, pokud jsou přítomny.

7.2.2 *Celkový rozpustný dusík*

7.2.2.1 **Za nepřítomnosti dusičnanů**

Do Kjeldahlovy baňky na 300 ml se napipetuje poměrná část filtrátu (7.2.1.1 nebo 7.2.1.2) s obsahem dusíku nejvýše 100 mg. Přidá se 15 ml koncentrované kyseliny sírové (4.12), jeden z katalyzátorů (4.27) a několik varných kamínků (4.28). Zpočátku se zahřívá zvolna, aby začal rozklad, a poté silněji, až se kapalina odbarví nebo je slabě nazelenalá a zřetelně vystupují bílé páry. Po ochlazení se roztok kvantitativně převede do destilační baňky, zředí se vodou na asi 500 ml a přidá se několik varných kamínků (4.28). Baňka se připojí k destilační aparatuře (5.1) a ve stanovení se pokračuje podle 7.1.1.2.

7.2.2.2 **Za přítomnosti dusičnanů**

Do Erlenmeyerovy baňky na 500 ml se napipetuje poměrná část filtrátu (7.2.1.1 nebo 7.2.1.2), která neobsahuje více než 40 mg dusičnanového dusíku. V tomto stadiu analýzy není množství celkového dusíku podstatné. Přidá se 10 ml 30 % kyseliny sírové (4.15), 5 g zredukovaného železa (4.2) a Erlenmeyerova baňka se ihned přikryje hodinovým sklíčkem. Zvolna se zahřívá do stálé, nikoliv však prudké reakce. V tomto okamžiku se zahřívání ukončí a baňka se nechá stát nejméně tři hodiny při teplotě okolí. Kapalina se kvantitativně převede pomocí vody do odměrné baňky na 250 ml bez ohledu na nerozpuštěné železo. Doplní se vodou po značku a pečlivě se promíchá. Do Kjeldahlovy baňky na 300 ml se napipetuje poměrná část obsahující nejvýše 100 mg dusíku. Přidá se 15 ml koncentrované kyseliny sírové (4.12), jeden z katalyzátorů (4.27) a několik varných kamínků (4.28). Zahřívá se nejprve zvolna, aby začal rozklad, a poté silněji, až je kapalina bezbarvá nebo slabě nazelenalá a zřetelně vystupují bílé páry. Po vychladnutí se roztok kvantitativně převede do destilační baňky, zředí se vodou přibližně na 500 ml a přidá se několik varných kamínků (4.28). Baňka se připojí k destilační aparatuře (5.1) a ve stanovení se pokračuje podle postupu popsaného v 7.1.1.2.

7.2.2.3 **Slepý pokus**

Viz 7.1.1.3.

7.2.2.4 **Vyjádření výsledků**

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

kde:

a = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při slepém pokusu provedeném tak, že se do předlohy aparatury (5.1) napipetuje 50 ml 0,2N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.8),

A = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané podle 7.2.2.1 nebo 7.2.2.2.

7.2.3 *Celkový rozpustný dusík bez dusičnanového dusíku*

Do Kjeldahlovy baňky na 300 ml se napipetuje poměrná část filtrátu (7.2.1.1 nebo 7.2.1.2) neobsahující více než 50 mg stanovovaného dusíku. Zředí se vodou na 100 ml. Přidá se 5 g síranu železnatého (4.16), 20 ml koncentrované kyseliny sírové (4.12) a několik varných kamínků (4.28). Zpočátku se zahřívá zvolna, poté se ohřev zesílí, až se objeví bílé páry. V rozkladu se pokračuje 15 minut. Poté se zahřívání ukončí, přidá se jeden z katalyzátorů (4.27) a dalších 10 až 15 minut se udržuje taková teplota, při které se vyvíjejí bílé páry. Po vychladnutí se obsah Kjeldahlovy baňky kvantitativně převede do destilační baňky aparatury (5.1). Zředí se vodou asi na 500 ml a přidá se několik varných kamínků (4.28). Baňka se připojí k destilační aparatuře (5.1) a stanovení pokračuje podle postupu popsaného v 7. 1. 1. 2.

7.2.3.1 **Slepý pokus**

Viz 7.1.1.3.

7.2.3.2 **Vyjádření výsledků**

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

kde:

a = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při slepém pokusu provedeném tak, že se do předlohy aparatury (5.1) napipetuje 50 ml 0,2N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.8),

A = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané pro stanovení.

7.2.4 *Dusičnanový dusík*

7.2.4.1 **Za nepřítomnosti kyanamidu vápenatého**

Vypočte se jako rozdíl mezi výsledky získanými v 7.2.2.4 a 7.2.3.2 a/nebo mezi výsledkem získaným v 7.2.2.4 a součtem výsledků získaných v (7.2.5.2 nebo 7.2.5.5) a (7.2.6.3 nebo 7.2.6.5 nebo 7.2.6.6).

7.2.4.2 **Za přítomnosti kyanamidu vápenatého**

Vypočte se jako rozdíl mezi výsledky získanými v 7.2.2.4 a 7.2.3.2 a/nebo mezi výsledkem získaným v 7.2.2.4 a součtem výsledků získaných v (7.2.5.5.), (7.2.6.3 nebo 7.2.6.5 nebo 7.2.6.6) a (7.2.7).

7.2.5 *Amonný dusík*

7.2.5.1 **Pouze za přítomnosti amonného dusíku nebo amonného plus dusičnanového dusíku**

Do baňky destilační aparatury (5.1) se napipetuje poměrná část filtrátu (7.2.1.1) obsahující nejvýše 100 mg amonného dusíku. Přidá se voda, aby se získal celkový objem asi 350 ml a pro usnadnění varu několik varných kamínků (4.28). Baňka se připojí k destilační aparatuře (5.1), přidá se 20 ml roztoku hydroxidu sodného (4.9) a destiluje se postupem popsaným v 7.1.1.2.

7.2.5.2. **Vyjádření výsledků**

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

kde:

a = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při slepém pokusu provedeném tak, že se do předlohy aparatury (5.1) napipetuje 50 ml 0,2N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.8),

A = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané pro stanovení.

7.2.5.3 **Za přítomnosti močovinového a/nebo kyanamidového dusíku**

Do suché reakční nádoby aparatury (5.2) se napipetuje poměrná část filtrátu (7.2.1.1 nebo 7.2.1.2) obsahující nejvýše 20 mg amonného dusíku. Poté se sestaví aparatura. Do Erlenmeyerovy baňky 300 ml se napipetuje 50 ml 0,1N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.17) a tolik destilované vody, aby hladina kapaliny byla asi 5 cm nad otvorem výstupní trubice. Postranním hrdlem reakční nádoby se přidá tolik destilované vody, aby objem činil asi 50 ml. Promíchá se. Přidá se několik kapek oktanolu (4.18), aby se během vytěsňování zabránilo pěnění. Poté se roztok zalkalizuje pomocí 50 ml nasyceného roztoku uhličitanu draselného (4.19) a takto uvolněný amoniak se okamžitě začne vytěsňovat z chladné suspenze. Silný proud vzduchu, který je k tomu třeba (průtok asi tři litry za minutu), musí již být pročištěn průchodem přes promývačky obsahující zředěnou kyselinu sírovou a zředěný hydroxid sodný. Pokud je přívodní trubice připojena k předloze dostatečně vzduchotěsně, místo tlakového vzduchu lze pracovat s podtlakem (připojení k vodní vývěvě). Amoniak se zcela vytěsní zpravidla za tři hodiny. Přesto je dobré se o tom přesvědčit výměnou předlohy. Když je proces vytěsňování ukončen, Erlenmeyerova baňka se od aparatury oddělí a konec trubice a stěny baňky se opláchnou malým množstvím destilované vody. Přebytek kyseliny se titruje 0,1N odměrným roztokem hydroxidu sodného (4.20) do šedého zbarvení indikátoru (4.29.1).

7.2.5.4 **Slepý pokus**

Viz 7.1.1.3

7.2.5.5 **Vyjádření výsledků**

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

kde:

a = počet mililitrů 0,1N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při slepém pokusu provedeném tak, že se do Erlenmeyerovy baňky na 300 ml aparatury (5.2) napipetuje 50 ml 0,1N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.17),

A = počet mililitrů 0,1N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané pro stanovení.

7.2.6 *Močovinový dusík*

7.2.6.1 **Stanovení pomocí ureázy**

Do odměrné baňky na 500 ml se přesnou pipetou napipetuje poměrná část filtrátu (7.2.1.1 nebo 7.2.1.2), která obsahuje nejvýše 250 mg močovinového dusíku. Pro vysrážení fosfátů se přidává nasycený roztok hydroxidu barnatého (4.21) tak dlouho, dokud již nevzniká další sraženina. Poté se přídavkem 10 % roztoku uhličitanu sodného (4.22) odstraní přebytek barnatých iontů a případné rozpuštěné vápenaté ionty.

Nechá se usadit a prověří se, zda vysrážení bylo úplné. Doplní se po značku, promíchá se a zfiltruje přes skládaný filtr. 50 ml filtrátu se napipetuje do Erlenmeyerovy baňky na 300 ml aparatury (5.3). Filtrát se okyselí 2N kyselinou chlorovodíkovou (4.23) tak, aby pH měřené pH-metrem bylo 3,0. Poté se pH nastaví 0,1N odměrným roztokem hydroxidu sodného (4.20) na hodnotu 5,4.

S cílem předejít ztrátám amoniaku při rozkladu ureázou se Erlenmeyerova baňka uzavře zátkou s dělicí nálevkou a malým jímačem naplněným přesně 2 ml odměrného roztoku 0,1N kyseliny chlorovodíkové (4.24). Dělicí nálevkou se přidá 20 ml roztoku ureázy (4.25) a nechá se stát jednu hodinu při teplotě 20 až 25 °C. Poté se do dělicí nálevky napipetuje 25 ml odměrného roztoku 0,1N kyseliny chlorovodíkové (4.24), nechá se natéci do roztoku a poté se opláchne malým množstvím vody. Do roztoku v Erlenmeyerově baňce se také kvantitativně převede obsah jímače. Přebytek kyseliny se titruje 0,1N odměrným roztokem hydroxidu sodného (4.20), dokud se nedosáhne hodnoty pH 5,4, měřeno pH-metrem.

7.2.6.2 **Slepý pokus**

Viz 7.1.1.3

7.2.6.3 **Vyjádření výsledků**

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

kde:

a = počet mililitrů 0,1N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při slepém pokusu provedeném za přesně stejných podmínek jako analýza,

A = počet mililitrů 0,1N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané pro analýzu.

Poznámky

1. Po srážení roztokem hydroxidu barnatého a uhličitanu sodného se obsah co nejrychleji doplní po značku, zfiltruje se a zneutralizuje.

2. Titraci lze provést také s indikátorem (4.29.2), v tomto případě je však obtížnější určit konec titrace.

7.2.6.4 **Gravimetrická metoda s xanthydrolem**

Do kádinky na 250 ml se napipetuje poměrná část filtrátu (7.2.1.1 nebo 7.2.1.2), která neobsahuje více než 20 mg močoviny, a přidá se 40 ml kyseliny octové (4.14). Míchá se jednu minutu skleněnou tyčinkou a případná sraženina se poté nechá 5 minut usadit. Zfiltruje se přes kruhový filtr do kádinky na 100 ml, propláchne několika mililitry kyseliny octové (4.14) a poté se k filtrátu za stálého míchání skleněnou tyčinkou přidá po kapkách 10 ml xanthydrolu (4.26). Nechá se usadit, dokud se neobjeví sraženina, a v tomto okamžiku se opět jednu až dvě minuty míchá. Nechá se stát jednu a půl hodiny. Zfiltruje se za podtlaku přes předem vysušený a zvážený skleněný filtrační kelímek; poté se sraženina třikrát promyje 5 ml ethanolu (4.31), aniž by bylo cílem odstranit veškerou kyselinu octovou. Poté se vloží do sušárny a nechá se sušit hodinu při teplotě 130 °C (nesmí se překročit 145 °C). Nechá se vychladnout v exsikátoru a zváží se.

7.2.6.5 **Vyjádření výsledků**

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

kde:

m_1 = hmotnost sraženiny v gramech,

M_2 = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané pro stanovení.

Provedou se korekce na slepý pokus. Biuret může být zpravidla bez velké chyby započítán spolu s močovinovým dusíkem, protože jeho absolutní obsah je ve vícesložkových hnojivech malý.

7.2.6.6 **Metoda výpočtu z rozdílů**

Močovinový dusík lze také vypočítat podle následující tabulky:

Případ	Dusičnanový N	Amonný N	Kyanamidový N	Močovinový N
1	není přítomen	je přítomen	je přítomen	(7.2.2.4) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	je přítomen	je přítomen	je přítomen	(7.2.3.2) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
3	není přítomen	je přítomen	není přítomen	(7.2.2.4) – (7.2.5.5)
4	je přítomen	je přítomen	není přítomen	(7.2.3.2) – (7.2.5.5)

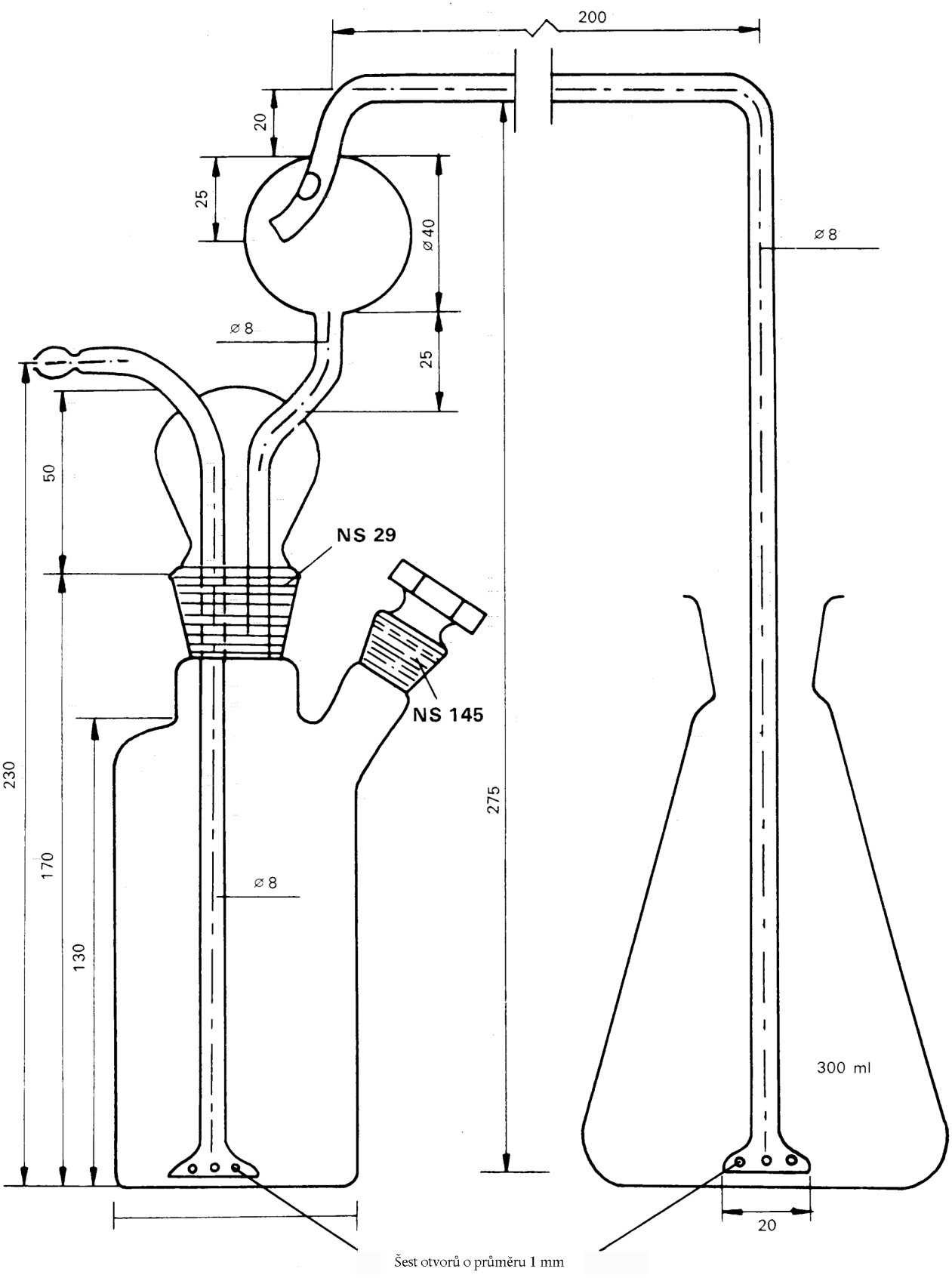
7.2.7 *Kyanamidový dusík*

Odebere se poměrná část filtrátu (7.2.1.2) obsahující 10 až 30 mg kyanamidového dusíku a převede se do kádinky na 250 ml. V analýze se pokračuje podle postupu popsaného v metodě 2.4.

8. OVĚŘENÍ VÝSLEDKŮ

8.1 V některých případech může být zjištěn rozdíl mezi obsahem celkového dusíku získaným bezprostředně z navážky vzorku podle (7.1) a celkovým rozpustným dusíkem podle (7.2.2). Rozdíl by však neměl být větší než 0,5 %. Není-li tomu tak, obsahuje hnojivo formy nerozpustného dusíku, které nejsou uvedeny v seznamu ve směrnici 76/116/EHS.

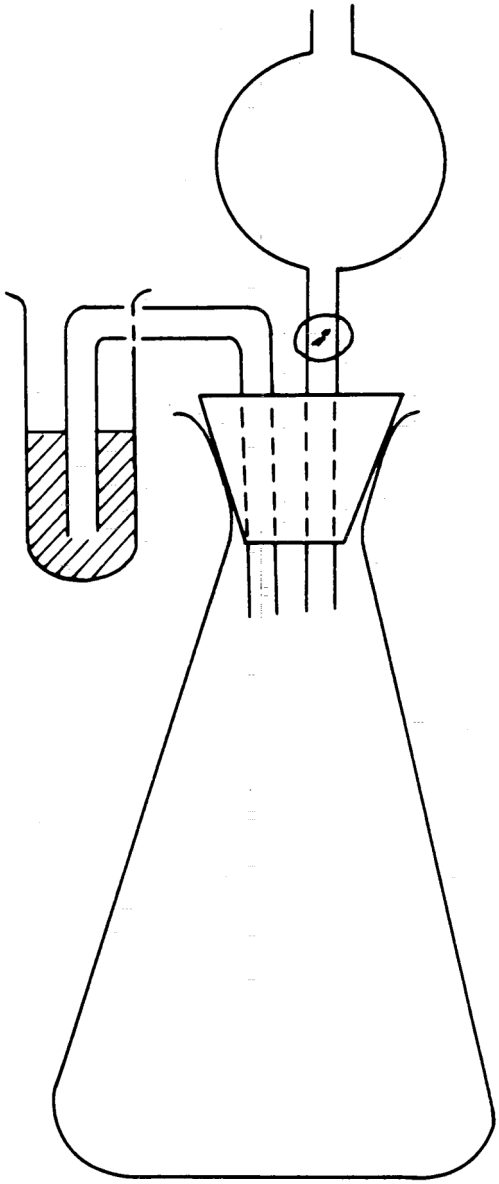
8.2 Před každým provedením analýzy se za použití odměrného roztoku obsahujícího různé formy dusíku v poměrech podobných poměrům v analyzovaném vzorku zkontroluje, zda je aparatura v pořádku a zda je postup prováděn správně. Tento odměrný roztok se připraví ze standardních roztoků thiokyanatanu draselného (4.3), dusičnanu draselného (4.4), síranu amonného (4.5) a močoviny (4.6).



Obrázek 6

Aparatura pro stanovení amonného dusíku

(7.2.5.3)



Obrázek 7

Aparatura pro stanovení močovinového dusíku

(7.2.6.1)

Metoda 2.6.2

STANOVENÍ RŮZNÝCH FOREM DUSÍKU PŘÍTOMNÝCH VEDLE SEBE V HNOJIVECH OBSAHUJÍCÍCH DUSÍK JAKO DUSIČNANOVÝ, AMONNÝ A MOČOVINOVÝ

1. PŘEDMĚT

Účelem tohoto dokumentu je stanovit zjednodušenou metodu pro stanovení různých forem dusíku v hnojivech obsahujících dusík pouze ve formě amonné, dusičnanové a močovinové.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda může být použita pro všechna hnojiva uvedená ve směrnici 76/116/EHS, která obsahují výhradně amonný, dusičnanový nebo močovinový dusík.

3. PODSTATA METODY

Následující stanovení se provádějí v různých podílech jednoho roztoku vzorku:

3.1 celkový rozpustný dusík:

3.1.1 pokud nejsou přítomny dusičnany, v roztoku, přímým rozkladem podle Kjeldahla;

3.1.2 pokud jsou přítomny dusičnany, rozkladem podle Kjeldahla v části roztoku, po redukci metodou podle Ulsche; amoniak se v obou případech stanoví podle metody 2.1;

3.2 celkový rozpustný dusík kromě dusičnanového dusíku, rozkladem podle Kjeldahla, po odstranění dusičnanového dusíku síranem železnatým v kyselém prostředí; amoniak se stanoví podle metody 2.1;

3.3 dusičnanový dusík, z rozdílu mezi (3.1.2) a (3.2) nebo z rozdílu mezi celkovým rozpustným dusíkem (3.1.2.) a součtem amonného a močovinového dusíku (3.4 + 3.5);

3.4 amonný dusík, studenou destilací po mírné alkalizaci, amoniak se zachytí v odměrném roztoku kyseliny sírové a stanoví podle metody 2.1;

3.5 močovinový dusík:

3.5.1 buď převedením pomocí ureázy na amoniak, který se stanoví titrací odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové,

3.5.2 nebo gravimetricky s xanthydrolem: biuret, který se při tom také vysráží, je možno bez velké chyby započítat spolu s močovinovým dusíkem, protože jeho celkový obsah ve vícesložkových hnojivech bývá obecně nízký,

3.5.3 nebo jako rozdíl podle následující tabulky:

Případ	Dusičnanový dusík	Amonný dusík	Rozdíl
1	není přítomen	je přítomen	(3.1.1) – (3.4)
2	je přítomen	je přítomen	(3.2) – (3.4)

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

4.1 Síran draselný p.a.

4.2 Železo p.a., redukované vodíkem (specifikované množství železa musí být schopno zredukovat nejméně 50 mg dusičnanového dusíku).

4.3 Dusičnan draselný p.a.

4.4 Síran amonný p.a.

4.5 Močovina p.a.

4.6 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,2 N.

4.7 Koncentrovaný roztok hydroxidu sodného: přibližně 30 % (m/V) vodný roztok NaOH, bez amoniaku.

4.8 Hydroxid sodný nebo draselný: odměrný roztok 0,2 N, bez uhličitanů.

4.9 Kyselina sírová, (ρ_{20} = 1,84).

4.10 Kyselina chlorovodíková: zředěná 1:1 (obj.)

4.11 Kyselina octová: 96 až 100 %.

4.12 Roztok kyseliny sírové obsahující přibližně 30 % (m/V) H_2SO_4, bez amoniaku

4.13 Síran železnatý: krystalický $FeSO_4.7H_2O$.

4.14 Kyselina sírová: odměrný roztok 0,1 N.

4.15 Oktanol.

4.16 Nasycený roztok uhličitanu draselného.

4.17 Hydroxid sodný nebo draselný: odměrný roztok 0,1 N.

4.18 Nasycený roztok hydroxidu barnatého.

4.19 Roztok uhličitanu sodného: 10 % (m/V).

4.20 Kyselina chlorovodíková: 2 N.

4.21 Kyselina chlorovodíková: odměrný roztok 0,1 N.

4.22 Roztok ureázy.

0,5 g aktivní ureázy se suspenduje ve 100 ml destilované vody. Pomocí 0,1N kyseliny chlorovodíkové (4.21) se upraví pH na 5,4, měří se pH-metrem (5.5).

4.23 Xanthydrol.

5 % roztok v ethanolu nebo methanolu (4.28) (nepoužívají se výrobky vykazující velký nerozpustný podíl). Roztok vydrží v dobře uzavřené láhvi, chráněný před světlem, asi 3 měsíce.

4.24 Katalyzátory.

Oxid měďnatý (CuO): 0,3 až 0,4 g na jedno stanovení, nebo ekvivalentní množství pentahydrátu síranu měďnatého ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 0,95 až 1,25 g na jedno stanovení.

4.25 Varné kamínky pemzy promyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

4.26 Roztoky indikátorů.

4.26.1 Směsný indikátor.

Roztok A: v 37 ml 0,1N roztoku hydroxidu sodného se rozpustí 1 g methylčerveně a doplní se vodou na jeden litr.

Roztok B: ve vodě se rozpustí 1 g methylenové modři a doplní na jeden litr.

Smíchá se jeden objem roztoku A se dvěma objemy roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku fialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená. Používá se 0,5 ml (10 kapek) tohoto indikátorového roztoku.

4.26.2 Indikátorový roztok methylčerveně.

V 50 ml 95 % ethanolu se rozpustí 0,1 g methylčerveně. Doplní se vodou na 100 ml a v případě potřeby se zfiltruje. Tento indikátor (4 až 5 kapek) lze použít místo předchozího indikátoru.

4.27 Indikátorové papírky

Lakmusové, s bromthymolovou modří (nebo jiné papírky, které jsou citlivé na pH v oblasti 6 až 8).

4.28 Ethanol nebo methanol: 95 % roztok.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Destilační aparatura.

Viz metoda 2.1.

5.2 Aparatura pro stanovení amonného dusíku (7.5.1)

Viz metoda 2.6.1. a obrázek 6.

5.3 Aparatura pro stanovení močovinového dusíku metodou za použití ureázy (7.6.1).

Viz metoda 2.6.1. a obrázek 7.

5.4 Rotační třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu).

5.5 pH-metr.

5.6 Laboratorní sklo:

— pipety na 2, 5, 10, 20, 25, 50 a 100 ml,

— Kjeldahlova baňka s dlouhým hrdlem na 300 ml a 500 ml,

— odměrné baňky na 100, 250, 500 a 1 000 ml,

— skleněné filtrační kelímky, velikost pórů 5 až 15 μm,

— třecí miska.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUPY

7.1 **Příprava roztoku k analýze**

S přesností na 1 mg se naváží 10 g vzorku a přenese se do odměrné baňky na 500 ml. Přidá se 50 ml vody a poté 20 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové (4.10). Protřepe se. Nechá se stát, dokud neskončí vyvíjení CO_2. Přidá se 400 ml vody; třepe se půl hodiny na třepacím stroji (5.4). Doplní se vodou, zhomogenizuje a zfiltruje přes suchý filtr do suché nádoby.

7.2 **Celkový dusík**

7.2.1 *Za nepřítomnosti dusičnanů*

Do Kjeldahlovy baňky na 300 ml se napipetuje poměrná část filtrátu (7.1) s obsahem nejvýše 100 mg dusíku. Přidá se 15 ml koncentrované kyseliny sírové (4.9), 0,4 g oxidu měďnatého nebo 1,25 g síranu měďnatého (4.24) a několik skleněných kuliček pro regulaci varu. Nejdříve se zahřívá zvolna, aby započala reakce, poté silněji, dokud není kapalina bezbarvá nebo slabě nazelenalá a dokud zřetelně nevystupují bílé páry. Po ochlazení se roztok kvantitativně převede do destilační baňky, zředí se vodou přibližně na 500 ml a přidá se několik varných kamínků (4.25). Baňka se připojí k destilační aparatuře (5.1) a provede se stanovení podle metody 2.6.1 bodu 7.1.1.2.

7.2.2 *Za přítomnosti dusičnanů*

Do Erlenmeyerovy baňky na 500 ml se napipetuje poměrná část filtrátu (7.1), který neobsahuje více než 40 mg dusičnanového dusíku. V tomto stadiu analýzy není množství celkového dusíku podstatné. Přidá se 10 ml 30 % kyseliny sírové (4.12), 5 g zredukovaného železa (4.2) a Erlenmeyerova baňka se ihned přikryje hodinovým sklíčkem. Zvolna se zahřívá do ustálené, ale nikoliv prudké reakce. V tomto okamžiku se zahřívání přeruší a baňka se nechá stát nejméně tři hodiny při teplotě okolí. Kapalina se kvantitativně převede do odměrné baňky na 250 ml bez ohledu na nerozpuštěné železo. Doplní se vodou po značku. Důkladně se zhomogenizuje. Do Kjeldahlovy baňky na 300 ml se napipetuje část obsahující nejvýše 100 mg dusíku, přidá se 15 ml koncentrované kyseliny sírové (4.9), 0,4 g oxidu měďnatého nebo 1,25 g síranu měďnatého (4.24) a několik skleněných kuliček pro regulaci varu. Nejdříve se zahřívá zvolna, aby započala reakce, poté silněji, dokud není kapalina bezbarvá nebo slabě nazelenalá a dokud se zřetelně neobjeví bílé páry. Po ochlazení se roztok kvantitativně převede do destilační baňky, zředí se vodou asi na 500 ml a přidá se několik varných kamínků (4.25). Baňka se připojí k destilační aparatuře (5.1) a provede se stanovení podle metody 2. 6.1. bodu 7.1.1.2.

7.2.3 *Slepý pokus*

Za stejných podmínek se provede slepý pokus a jeho výsledek se zohlední při výpočtu konečného výsledku.

7.2.4 *Vyjádření výsledků*

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

kde:

a = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného (4.8) použitého při slepém pokusu provedeném tak, že se do předlohy aparatury (5.1) napipetuje 50 ml 0,2 N roztoku kyseliny sírové (4.6),

A = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného (4.8) použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané podle 7.2.1. nebo 7.2.2.

7.3 **Celkový dusík kromě dusičnanového dusíku**

7.3.1 *Analýza*

Do Kjedahlovy baňky na 300 ml se napipetuje poměrná část filtrátu (7.1) neobsahující více než 50 mg stanovovaného dusíku. Zředí se vodou na 100 ml. Přidá se 5 g síranu železnatého (4.13), 20 ml koncentrované kyseliny sírové (4.9) a několik skleněných kuliček pro kontrolu varu. Nejdříve se zahřívá zvolna, poté silněji, dokud nevystupují bílé páry. V reakci se pokračuje 15 minut. Zahřívání se přeruší, přidá se 0,4 g oxidu měďnatého nebo 1,25 g síranu měďnatého (4.24) jako katalyzátoru a poté se zahřívání obnoví a ve vyvíjení bílých par se pokračuje 10 až 15 minut. Po ochlazení se obsah Kjeldahlovy baňky kvantitativně převede do destilační baňky aparatury (5.1). Zředí se vodou asi na 500 ml a přidá se několik varných kamínků (4.25). Baňka se připojí k destilační aparatuře a pokračuje se podle postupu popsaného v metodě 2.6.1 bodě 7.1.1.2.

7.3.2 *Slepý pokus*

Viz 7.2.3.

7.3.3 *Vyjádření výsledků*

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

kde:

a = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného (4.8) použitého při slepém pokusu provedeném tak, že se do předlohy aparatury (5.1) napipetuje 50 ml 0,2 N roztoku kyseliny sírové (4.6),

A = počet mililitrů 0,1N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného (4.8) použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané podle bodu 7.3.1.

7.4 **Dusičnanový dusík**

Vypočte se jako rozdíl výsledků následujících bodů, buď:

7.2.4. – (7.5.3. + 7.6.3),

nebo

7.2.4. – (7.5.3. + 7.6.5),

nebo

7.2.4. – (7.5.3. + 7.6.6).

7.5 **Amonný dusík**

7.5.1 *Analýza*

Do suché reakční nádoby aparatury (5.2) se napipetuje poměrná část filtrátu (7.1) obsahující nejvýše 20 mg amonného dusíku. Sestaví se aparatura. Do Erlenmeyerovy baňky na 300 ml se napipetuje přesně 50 ml 0,1N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.14) a tolik destilované vody, aby hladina kapaliny byla asi 5 cm nad otvorem výstupní trubice. Postranním hrdlem reakční nádoby se přidá tolik destilované vody, aby objem činil asi 50 ml a protřepe se. Přidá se několik kapek oktanolu (4.15), aby se během vytěsňování zabránilo pěnění. Přidá se 50 ml nasyceného roztoku uhličitanu draselného (4.16) a takto uvolněný amoniak se okamžitě začne z chladné suspenze vytěsňovat. Silný proud vzduchu, který je k tomu třeba (průtok asi tři litry za minutu), musí již být vyčištěn průchodem přes promývačky obsahující zředěnou kyselinu sírovou a zředěný hydroxid sodný.

Pokud je přívodní trubice k předloze připojena dostatečně vzduchotěsně, lze místo tlakového vzduchu pracovat s podtlakem (připojení k vodní vývěvě).

Amoniak se zcela vytěsní zpravidla za tři hodiny. Přesto je dobré se o tom přesvědčit výměnou předlohy. Když je proces ukončen, Erlenmeyerova baňka se od aparatury oddělí a konec trubice a stěny baňky se opláchnou malým množstvím destilované vody. Přebytek kyseliny se titruje 0,1N odměrným roztokem hydroxidu sodného (4.17).

7.5.2 *Slepý pokus*

Viz 7.2.3.

7.5.3 *Vyjádření výsledků*

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

kde:

a = počet mililitrů 0,2N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného (4.17) použitého při slepém pokusu provedeném tak, že se do Erlenmeyerovy baňky na 300 ml aparatury (5.2) napipetuje 50 ml 0,1 N odměrného roztoku kyseliny sírové (4.14),

A = počet mililitrů 0,1N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného (4.17) použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části odebrané podle bodu 7.5.1.

7.6 **Močovinový dusík**

7.6.1 *Metoda za použití ureázy*

Do odměrné baňky na 500 ml se napipetuje odměrná část filtrátu (7.1), která neobsahuje více než 250 mg močovinového dusíku. Pro vysrážení fosfátů se přidává přiměřené množství nasyceného roztoku hydroxidu barnatého (4.18), dokud již nevzniká další sraženina. Přebytek barnatých iontů (a všech rozpuštěných vápenatých iontů) se odstraní přídavkem 10% roztoku uhličitanu sodného (4.19). Nechá se usadit a zkontroluje se, zda je vysrážení úplné. Doplní se po značku, zhomogenizuje se a zfiltruje přes skládaný filtr. Do Erlenmeyerovy baňky na 300 ml aparatury (5.3) se napipetuje 50 ml filtrátu. Okyselí se 2N kyselinou chlorovodíkovou (4.20) na pH 3, měřeno pH-metrem (5.5). Poté se 0,1N roztokem hydroxidu sodného (4.17) upraví pH na hodnotu 5,4. Aby se při rozkladu ureázou předešlo ztrátám amoniaku, uzavře se Erlenmeyerova baňka zátkou s dělicí nálevkou a malým jímačem obsahujícím přesně 2 ml 0,1N odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové (4.21). Dělicí nálevkou se přidá 20 ml roztoku ureázy (4.22). Nechá se stát jednu hodinu při teplotě 20 až 25 °C. Do dělicí nálevky se napipetuje 25 ml odměrného roztoku 0,1N kyseliny chlorovodíkové (4.21), nechá se natéci do roztoku a poté se spláchne malým množstvím vody. Do roztoku v Erlenmeyerově baňce se také kvantitativně převede obsah jímače. Přebytek kyseliny se titruje 0,1N odměrným roztokem hydroxidu sodného (4.17), dokud se nedosáhne hodnoty pH 5,4, měřeno pH-metrem.

Poznámky

1. Po vysrážení roztokem hydroxidu barnatého a uhličitanu sodného se obsah co nejrychleji doplní po značku, zfiltruje se a zneutralizuje.

2. Titraci lze provést také s indikátorem (4.26), v tomto případě je však obtížnější určit konec titrace.

7.6.2 *Slepý pokus*

Viz 7.2.3.

7.6.3 *Vyjádření výsledků*

$$\%\ N\ \left(_{\text{močovinový}}\right) = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

kde:

a = počet mililitrů 0,1N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného (4.17) použitého při slepém pokusu provedeném za přesně stejných podmínek jako analýza,

A = počet mililitrů 0,1N odměrného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného (4.17) použitého při analýze,

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části použité pro stanovení.

7.6.4 *Gravimetrická metoda s xanthydrolem*

Do kádinky na 100 ml se napipetuje část filtrátu (7.1), která neobsahuje více než 20 mg močoviny, a přidá se 40 ml kyseliny octové (4.11). Míchá se jednu minutu skleněnou tyčinkou. Případná sraženina se nechá 5 minut usadit. Zfiltruje se přes kruhový filtr do kádinky na 100 ml, promyje se několika mililitry kyseliny octové (4.11). K filtrátu se za stálého míchání skleněnou tyčinkou přidá po kapkách 10 ml xanthydrolu (4.23). Nechá se usadit, dokud se neobjeví sraženina, a v tomto okamžiku se opět jednu až dvě minuty míchá. Nechá se stát jednu a půl hodiny. Slabým podtlakem se zfiltruje přes předem vysušený a zvážený skleněný filtrační kelímek; poté se třikrát promyje 5 ml ethanolu (4.28), aniž by bylo cílem odstranit veškerou kyselinu octovou. Přenese se do sušárny a nechá se sušit hodinu při teplotě 130 °C (nesmí se překročit 145 °C). Nechá se vychladnout v exsikátoru a zváží se.

7.6.5 *Vyjádření výsledků*

$$\%\ N\ \left(_{\text{močovinový}}\right) = \frac{6{,}67 \times m}{M}$$

kde:

m = hmotnost získané sraženiny (v gramech),

M = hmotnost vzorku (v gramech), který je obsažen v poměrné části použité pro stanovení.

Provedou se korekce na slepý pokus. Biuret může být zpravidla bez velké chyby započítán spolu s močovinovým dusíkem, protože jeho absolutní obsah je ve vícesložkových hnojivech malý.

7.6.6 *Metoda výpočtu z rozdílů*

Močovinový N lze také vypočítat podle následující tabulky:

Případ	Dusičnanový N	Amonný N	Močovinový N
1	není přítomen	je přítomen	(7.2.4) – (7.5.3)
2	je přítomen	je přítomen	(7.3.3) – (7.5.3)

8. OVĚŘENÍ VÝSLEDKŮ

Před každým provedením analýz se za použití odměrného roztoku obsahujícího různé formy dusíku v poměrech podobných poměrům v analyzovaném vzorku zkontroluje funkčnost aparatury a správnost provádění použitých postupů. Tento odměrný roztok se připraví ze standardních roztoků dusičnanu draselného (4.3), síranu amonného (4.4) a močoviny (4.5).

Metody 3

FOSFOR

Metody 3.1

VYLUHOVÁNÍ

Metoda 3.1.1

VYLUHOVÁNÍ FOSFORU ROZPUSTNÉHO V MINERÁLNÍCH KYSELINÁCH

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení fosforu rozpustného v minerálních kyselinách.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda je použitelná pouze pro fosforečná hnojiva uvedená v příloze I směrnice 76/116/EHS.

3. PODSTATA METODY

Vyluhování fosforu v hnojivu směsí kyseliny dusičné a kyseliny sírové.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

4.1 Kyselina sírová (ρ_{20} = 1,84).

4.2 Kyselina dusičná (ρ_{20} = 1,40).

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Standardní laboratorní vybavení.

5.1 Kjeldahlova baňka o objemu nejméně 500 ml nebo baňka s kulatým dnem na 250 ml se skleněnou trubicí tvořící zpětný chladič.

5.2 Odměrná baňka na 500 ml.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

S přesností na 0,001 g se naváží 2,5 g připraveného vzorku a přenese do suché Kjeldahlovy baňky.

7.2 **Vyluhování**

Přidá se 15 ml vody a promíchá se, aby se látka suspendovala. Přidá se 20 ml kyseliny dusičné (4.2) a opatrně 30 ml kyseliny sírové (4.1).

Po skončení počáteční prudké reakce se obsah baňky pomalu přivede k varu a vaří se 30 minut. Nechá se vychladnout a poté se za míchání opatrně přidá asi 150 ml vody. Znovu se povaří 15 minut.

Obsah se zcela ochladí a kapalina se kvantitativně převede do odměrné baňky na 500 ml. Doplní se po značku, promíchá se a zfiltruje přes suchý skládaný filtr bez fosfátů, první podíl filtrátu se odstraní.

7.3 **Stanovení**

Stanovení fosforu se provede metodou 3.2 v poměrné části takto získaného roztoku.

Metoda 3.1.2

VYLUHOVÁNÍ FOSFORU ROZPUSTNÉHO VE 2% KYSELINĚ MRAVENČÍ (20 g na litr)

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení fosforu rozpustného ve 2% kyselině mravenčí (20 g na litr).

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda se vztahuje pouze na měkké přírodní fosfority a typy hnojiv, jež je obsahují (příloha I směrnice).

3. PODSTATA METODY

Pro rozlišení mezi tvrdými přírodními fosfáty a měkkými přírodními fosfority se za určitých podmínek vyluhuje fosfor rozpustný ve 2% kyselině mravenčí.

4. CHEMIKÁLIE

4.1 Kyselina mravenčí, 2% (20 g na litr).

Poznámka

82 ml kyseliny mravenčí (koncentrace 98 až 100 %, ρ_{20} = 1,22) se doplní destilovanou vodou na pět litrů.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Standardní laboratorní vybavení.

5.1 Odměrná baňka na 500 ml (např. Stohmannova), která má nad značkou dostatek prostoru pro účinné protřepání kapaliny.

5.2 Rotační třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

S přesností na 0,001 g se naváží 5 g připraveného vzorku a přenese se do suché Stohmannovy odměrné baňky na 500 ml (5.1) s širokým hrdlem.

7.2 **Vyluhování**

Za stálého ručního kroužení baňkou se přidává 2% kyselina mravenčí (4.1) při teplotě 20 ± 1 °C (4.1), dokud není přibližně 1 cm pod kalibrační značkou. Doplní se po značku. Baňka se uzavře pryžovou zátkou a třepe se na třepacím stroji 30 minut (5.2) při teplotě 20 ± 2 °C.

Roztok se zfiltruje přes suchý skládaný filtr bez fosfátů do suché skleněné nádoby. První podíl filtrátu se odstraní.

7.3 **Stanovení**

Stanovení fosforu provede podle metody 3.2 v poměrné části dokonale čirého filtrátu.

Metoda 3.1.3

VYLUHOVÁNÍ FOSFORU ROZPUSTNÉHO VE 2% KYSELINĚ CITRONOVÉ (20 g na litr)

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro vyluhování fosforu rozpustného ve 2% kyselině citronové (20 g na litr).

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda se vztahuje pouze na Thomasovu moučku a typy hnojiv, jež ji obsahují (příloha I směrnice 76/116/EHS).

3. PODSTATA METODY

Vyluhování fosforu z hnojiva 2% roztokem kyseliny citronové za určitých podmínek.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

4.1 2% roztok kyseliny citronové (20 g na litr) připravený z krystalické, nezvětrané kyseliny citronové ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$).

Poznámka

Koncentrace tohoto roztoku kyseliny citronové se ověří titrací 10 ml této kyseliny 0,1N odměrným roztokem hydroxidu sodného, jako indikátor se použije fenolftalein.

Pokud je roztok připraven správně, mělo by být použito 28,55 ml odměrného roztoku.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Mechanický rotační třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Analýza se provádí na původním výrobku. Homogenita se zajistí pečlivým promícháním. Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

S přesností na 0,001 g se naváží 5 g připraveného vzorku a přenese se do suché baňky na 600 ml s dostatečně širokým hrdlem, které umožňuje důkladné protřepání kapaliny.

7.2 **Vyluhování**

Přidá se 500 ± 1 ml roztoku kyseliny citronové (4.1) při teplotě 20 ± 1 °C. První mililitry reakčního činidla se přidávají za energického ručního třepání, aby se zabránilo tvorbě shluků a předešlo se ulpívání látky na stěnách. Baňka se uzavře pryžovou zátkou a třepe se na rotačním třepacím stroji (5.1) přesně 30 minut při teplotě 20 ± 2 °C.

Ihned se zfiltruje přes suchý skládaný filtr bez fosfátů do suché skleněné nádoby a prvních 20 ml filtrátu se odstraní. Ve filtrování se pokračuje, dokud se nezíská dostatečné množství filtrátu pro stanovení fosforu.

7.3 **Stanovení**

Stanovení vyluhovaného fosforu se provede v poměrné části takto získaného roztoku podle metody 3.2.

Metoda 3.1.4

VYLUHOVÁNÍ FOSFORU ROZPUSTNÉHO V NEUTRÁLNÍM CITRONANU AMONNÉM

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro vyluhování fosforu rozpustného v neutrálním citronanu amonném.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda se vztahuje na všechna hnojiva, pro která byly stanoveny požadavky na jejich rozpustnost v neutrálním citronanu amonném (viz příloha I směrnice 76/116/EHS).

3. PODSTATA METODY

Vyluhování fosforu se provede při 65 °C neutrálním roztokem citronanu amonného (pH = 7) za určitých podmínek.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

4.1 Neutrální roztok citronanu amonného (pH = 7).

Tento roztok musí obsahovat 185 g krystalické kyseliny citronové na litr a musí mít při 20 °C hustotu 1,09 a pH = 7.

Chemikálie se připraví následujícím způsobem:

Rozpustí se 370 g krystalické kyseliny citronové ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) přibližně v 1,5 litru vody a zhruba se zneutralizuje přidáním 345 ml roztoku hydroxidu amonného (28 až 29% NH_3). Pokud je koncentrace NH_3 nižší než 28 %, přidá se úměrně větší množství roztoku hydroxidu amonného a kyselina citronová se rozpustí v úměrně menším množství vody.

Ochladí se a přesně se zneutralizuje tak, že při ponořených elektrodách pH-metru se za stálého míchání (mechanickou míchačkou) po kapkách přidává amoniak, 28 až 29% NH_3, dokud se při teplotě 20 °C nedosáhne pH přesně 7. V tomto okamžiku se objem doplní na dva litry a znovu se zkontroluje pH. Chemikálie se uchovává v uzavřené nádobě a pH se pravidelně kontroluje.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Dvoulitrová kádinka.

5.2 pH-metr.

5.3 Erlenmeyerova baňka na 200 nebo 250 ml.

5.4 Odměrné baňky na 200 a 2 000 ml.

5.5 Vodní lázeň s termostatem, nastavitelná na 65°C, vybavená vhodným míchacím zařízením (například viz obrázek 8).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

Do Erlenmeyerovy baňky na 200 nebo 250 ml obsahující 100 ml citronanu amonného (4.1) předem zahřátého na 65°C se převede 1 nebo 3 g hnojiva určeného k analýze (viz příloha I A a B směrnice 76/116/EHS).

7.2 **Analýza roztoku**

Erlenmeyerova baňka se vzduchotěsně uzavře a protřepe, aby hnojivo vytvořilo suspenzi bez shluků. Zátka se na okamžik vyjme, aby se vyrovnal tlak, a Erlenmeyerova baňka se znovu uzavře. Baňka se umístí do vodní lázně nastavené tak, aby se obsah baňky udržoval přesně na 65 °C, a připevní se k míchadlu (viz obrázek 8). Během míchání musí hladina suspenze v baňce zůstat trvale pod hladinou vody ve vodní lázni ([1]). Mechanické míchání se reguluje tak, aby se zajistilo dokonalé suspendování.

Přesně po hodině míchání se Erlenmeyerova baňka z vodní lázně vyjme.

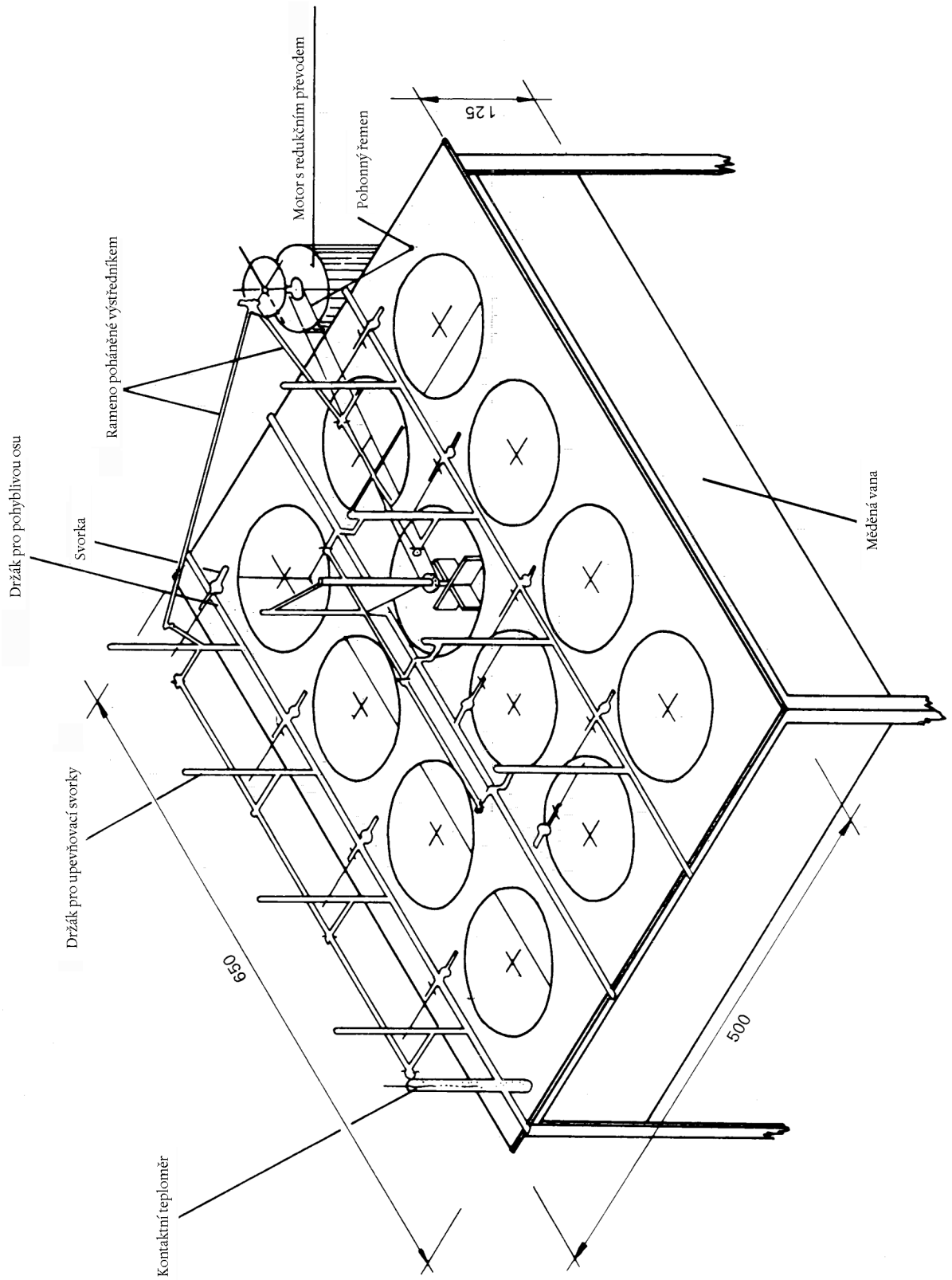
Ihned se ochladí pod tekoucí vodou na teplotu okolí a její obsah se proudem vody ze střičky ihned kvantitativně převede do odměrné baňky na 500 ml. Doplní se po značku vodou, důkladně se promíchá a zfiltruje se přes suchý skládaný filtr bez fosfátů (střední rychlost filtrace) do suché nádoby. První podíl filtrátu (asi 50 ml) se odstraní.

Poté se zachytí asi 100 ml čirého filtrátu.

7.3 **Stanovení**

Stanovení fosforu v takto získaném výluhu se provede podle metody 3.2

([1]) Pokud není k dispozici mechanické míchadlo, může se baňkou každých pět minut zatřást ručně.


Motor s redukčním převodem
Pohonný řemen
125
Rameno poháněné výstředníkem
Držák pro pohyblivou osu
Svorka
Měděná vana
Držák pro upevňovací svorky
650
500
Kontaktní teploměr

Obrázek 8

Metody 3.1.5

VYLUHOVÁNÍ ALKALICKÝM CITRONANEM AMONNÝM

Metoda 3.1.5.1

Vyluhování rozpustného fosforu podle Petermanna při 65 °C

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro vyluhování fosforu rozpustného v alkalickém citronanu amonném za horka.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda se vztahuje výhradně na dihydrát dikalciumfosfátu ($CaHPO_4 2H_2O$).

3. PODSTATA METODY

Vyluhování fosforu se provádí při 65°C alkalickým roztokem citronanu amonného podle Petermanna za specifických podmínek.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná voda nebo demineralizovaná voda stejného stupně čistoty jako destilovaná voda.

4.1 Alkalický roztok citronanu amonného (Petermannův roztok).

4.2 Petermannův roztok musí mít následující složení:

Kyselina citronová ($C_6H_8O_7.H_2O$): 173 g na litr

Amoniak: 42 g amonného dusíku na litr.

pH mezi 9,4 a 9,7.

Toto činidlo lze připravit jedním z následujících způsobů:

Příprava z citronanu diamonného V odměrné baňce na 5 litrů se rozpustí 931 g citronanu diamonného (molekulová hmotnost 226,19) v asi 3500 ml vody. Postaví se do lázně s tekoucí vodou, míchá se a chladí a po malých dávkách se přidává odpovídající množství amoniaku. (Například pro roztok amoniaku o hustotě d_4^{20} = 0,906, která odpovídá 20,81 % hmot. amonného dusíku, se použije 502 ml roztoku amoniaku). Teplota se upraví na 20 °C, objem se doplní destilovanou vodou na 5 000 ml a promíchá se.

Příprava z kyseliny citronové a amoniaku

V nádobě o objemu 5 litrů se rozpustí 865 g monohydrátu kyseliny citronové přibližně v 2500 ml destilované vody. Nádoba se umístí do ledové lázně a za stálého protřepávání se po malých dávkách přidává nálevkou, jejíž stonek je ponořen do roztoku kyseliny citronové, roztok amoniaku. Například pro roztok amoniaku d_4^{20} = 0,906, která odpovídá 20,81 % hmot. amonného dusíku, je třeba přidat 1 114 ml roztoku amoniaku. Teplota roztoku se upraví na 20 °C, obsah se kvantitativně převede do pětilitrové odměrné baňky, doplní se destilovanou vodou po značku a promíchá se.

Obsah amonného dusíku se zkontroluje takto:

25 ml roztoku se převede do odměrné baňky na 250 ml a doplní se po značku destilovanou vodou. Promíchá se. V 25 ml tohoto roztoku se stanoví obsah amonného dusíku podle metody 2.1. Pokud je roztok připraven správně, musí se použít n = 15 ml 0,5N H_2SO_4.

Pokud Petermannův roztok obsahuje více než 42 g amonného dusíku na litr, může být NH_3 vypuzen proudem inertního plynu nebo mírným ohřátím tak, aby se pH vrátilo na hodnotu 9,7. Poté se provede druhé stanovení.

Pokud Petermannův roztok obsahuje méně než 42 g amonného dusíku na litr, bude nutné přidat určité množství roztoku amoniaku (M nebo V):

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

nebo objem $V = \frac{M}{0{,}906}$ ml při 20 °C.

Pokud je *V* menší než 25 ml, přidá se přímo do pětilitrové baňky množství V × 0,173 g práškové kyseliny citronové.

Pokud je V větší než 25 ml, bude vhodné připravit následujícím způsobem nový 1 litr reakčního činidla.

Naváží se 173 g kyseliny citronové. Rozpustí se v odměrné baňce na 1 litr v 500 ml vody. Při zachování uvedených opatření se přidá ne více než 225 + V × 1,206 ml roztoku amoniaku, který byl použit pro přípravu pěti litrů reakčního činidla. Doplní se po značku vodou a promíchá se.

Litr tohoto roztoku se smíchá s dříve připravenými 4 975 ml.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Vodní lázeň, která může být udržována při teplotě 65 ± 1 °C.

5.2 Odměrná baňka na 500 ml (např. Stohmannova).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

Naváží se 1 g vzorku s přesností na 0,001 g a převede se do odměrné baňky 500 ml (5.2).

7.2 **Vyluhování**

Přidá se 200 ml alkalického roztoku citronanu amonného (4.1). Baňka se zazátkuje a ručně se intenzivně protřepe, aby se zabránilo tvorbě shluků a předešlo se ulpívání látky na stěnách.

Baňka se umístí do vodní lázně (5.1) nastavené na 65 °C a během první půlhodiny se každých 5 minut protřepává. Po každém protřepání se zátka nadzvedne, aby se vyrovnal tlak. Hladina vody ve vodní lázni by měla být nad hladinou roztoku v baňce. Baňka se ponechá ve vodní lázni při 65 °C další hodinu a protřepává se každých 10 minut. Baňka se vyjme, ochladí se na teplotu asi 20 °C, objem se doplní vodou na 500 ml. Promíchá se a zfiltruje přes suchý skládaný filtr bez fosfátů, první podíl filtrátu se odstraní.

7.3 **Stanovení**

V poměrné části takto získaného roztoku se provede stanovení vyluhovaného fosforu metodou 3.2.

Metoda 3.1.5.2

Vyluhování rozpustného fosforu podle Petermanna při teplotě okolí

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro vyluhování fosforu rozpustného v alkalickém citronanu amonném za studena.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda se vztahuje výhradně na kalcinované fosfáty.

3. PODSTATA METODY

Vyluhování fosforu se provádí při teplotě kolem 20 °C alkalickým roztokem citronanu amonného podle Petermanna za určitých podmínek.

4. CHEMIKÁLIE

Viz metoda 3.1.5.1.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Standardní laboratorní vybavení. Odměrná baňka na 250 ml (např. Stohmannova).

5.2 Mechanický třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

Naváží se 2,5 g připraveného vzorku s přesností na 0,001 g a přenese se do odměrné baňky na 250 ml (5.1), která má nad značkou dostatek prostoru pro účinné protřepání kapaliny.

7.2 **Vyluhování**

Přidá se trochu Petermannova roztoku o teplotě 20 °C, velmi důkladně se protřepe, aby se zamezilo tvorbě shluků a předešlo se ulpívání jakékoli látky na stěnách baňky. Doplní se Petermannovým roztokem po značku a baňka se uzavře pryžovou zátkou.

Třepe se dvě hodiny na rotačním třepacím stroji (5.2). Ihned se zfiltruje přes suchý skládaný filtr bez fosfátů do suché nádoby, první podíl filtrátu se odstraní.

7.3 **Stanovení**

V poměrné části takto získaného roztoku se provede stanovení fosforu metodou 3.2.

Metoda 3.1.5.3

Vyluhování rozpustného fosforu v JouliEově alkalickém citronanu amonném

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro vyluhování fosforu rozpustného v alkalickém citronanu amonném (Joulieově citronanu).

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda je použitelná pro všechna jednosložková a vícesložková hnojiva, v kterých se vyskytuje fosfor ve formě fosforečnanu hlinitovápenatého.

3. PODSTATA METODY

Vyluhování fosforu se provádí při teplotě asi 20 °C, případně za přítomnosti oxinu, energickým třepáním s alkalickým roztokem citronanu amonného definovaného složení za určitých podmínek.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

4.1 Alkalický roztok citronanu amonného podle Jouliea.

Tento roztok obsahuje 400 g kyseliny citronové a 153 g NH_3 na litr. Obsah volného amoniaku v tomto roztoku je přibližně 55 g na litr. Může být připraven jednou z následujících metod:

4.1.1 V jednolitrové odměrné baňce se zátkou se rozpustí 400 g kyseliny citronové ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) v přibližně 600 ml amoniaku (ρ_{20} = 0,925, tj. 200 g NH_3 na litr). Kyselina citronová se přidává postupně v množstvích od 50 do 80 g, přitom se roztok chladí, aby nedošlo k překročení nejvyšší teploty 50 °C. Objem se doplní amoniakem na jeden litr.

4.1.2 V jednolitrové odměrné baňce se rozpustí 432 g čistého citronanu diamonného ($C_6H_{14}N_2O_7$) ve 300 ml vody. Přidá se 440 ml amoniaku (ρ_{20} = 0,925). Objem se doplní vodou na jeden litr.

Poznámka

Ověření celkového obsahu amoniaku.

Odebere se 10 ml vzorku roztoku citronanu a přenese se do odměrné baňky na 250 ml. Objem se doplní destilovanou vodou po značku. Odebere se 25 ml a amonný dusík se stanoví podle metody 2.1.

1 ml 0,5N H_2SO_4 = 0,008516 g NH_3

Za těchto podmínek se reakční činidlo považuje za správně připravené, pokud počet ml spotřebovaných při titraci leží mezi 17,7 a 18 ml.

Není-li tomu tak, přidá se 4,25 ml amoniaku (ρ_{20} = 0,925) na každých 0,1 ml zbývajících do 18 ml.

4.2 Práškový 8-hydroxychinolin (oxin).

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Standardní laboratorní vybavení. Malá skleněná nebo porcelánová třecí miska s tloučkem.

5.2 Odměrné baňky na 500 ml.

5.3 Odměrná baňka na 1 000 ml.

5.4 Mechanický rotační třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

Naváží se 1 g připraveného hnojiva s přesností na 0,0005 g a přenese se do malé třecí misky. Ovlhčí se přidáním asi 10 kapek citronanu (4.1) a velmi opatrně se rozetře tloučkem.

7.2 **Vyluhování**

Přidá se 20 ml citronanu amonného (4.1) a míchá se do pasty. Nechá se asi jednu minutu ustálit.

Kapalina se dekantuje do odměrné baňky na 500 ml tak, aby nebyly spláchnuty žádné nerozetřené podíly. Ke zbytku se přidá 20 ml roztoku citronanu (4.2), zbytek se výše uvedeným způsobem rozetře a kapalina se dekantuje do odměrné baňky. Tento postup se provede čtyřikrát, aby nakonec – popáté – mohl být do odměrné baňky převeden celý vzorek. Celkové množství citronanu použitého pro tento postup musí být přibližně 100 ml.

Třecí miska a tlouček se opláchnou 40 ml destilované vody do odměrné baňky.

Zazátkovaná baňka se třepe 3 hodiny na rotačním třepacím stroji (5.4).

Odměrná baňka se nechá stát patnáct až šestnáct hodin. Poté se opět třepe tři hodiny za stejných podmínek. Teplota se během celého procesu udržuje na 20 ± 2 °C.

Doplní se po značku destilovanou vodou. Filtruje se přes suchý filtr, první podíl filtrátu se odstraní a čirý filtrát se shromáždí v suché baňce.

7.3 **Stanovení**

V poměrné části takto získaného roztoku se provede stanovení vyluhovaného fosforu metodou 3.2.

8. DODATEK

Použití oxinu umožňuje použít tuto metodu pro fosforečná hnojiva obsahující hořčík. Použití oxinu se doporučuje, pokud je poměr obsahu hořčíku k obsahu oxidu fosforečného vyšší než 0,03 (Mg/P_2O_5 > 0,03). V takovém případě se k navlhčenému vzorku přidají 3 g oxinu. Použití oxinu při nepřítomnosti hořčíku navíc stanovení neruší. Pokud je však známo, že hořčík není přítomen, není nutné oxin použít.

Metoda 3.1.6

VYLUHOVÁNÍ VODOROZPUSTNÉHO FOSFORU

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro vyluhování vodorozpustného fosforu.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda se vztahuje na všechna hnojiva včetně vícesložkových hnojiv, u kterých se předpokládá stanovení vodorozpustného fosforu.

3. PODSTATA METODY

Vyluhování fosforu se provádí třepáním ve vodě za specifických podmínek pomocí třepacího stroje.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Odměrná baňka na 500 ml (např. Stohmannova).

5.2 Mechanický rotační třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu).

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

S přesností na 0,001 g se naváží 5 g vzorku a přenese se do odměrné baňky na 500 ml (5.1).

7.2 **Vyluhování**

Do baňky se přidá 450 ml vody, jejíž teplota musí být mezi 20 a 25 °C.

Roztok se poté třepe 30 minut na třepacím stroji (5.2).

Poté se doplní po značku vodou, promíchá se a zfiltruje se přes suchý skládaný filtr bez fosfátů do suché nádoby.

7.3 **Stanovení**

V poměrné části takto získaného roztoku se provede stanovení fosforu metodou 3.2.

Metoda 3.2

STANOVENÍ FOSFORU VE VÝLUZÍCH

(gravimetrická metoda užívající fosfomolybdenan chinolinu)

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení fosforu ve výluzích hnojiv.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tento postup lze použít pro všechny výluhy hnojiv ([1]) určené pro stanovení různých forem fosforu.

3. PODSTATA METODY

Po případné hydrolýze se fosfor[11] vysráží ve vodném kyselém prostředí jako fosfomolybdenan chinolinu.

Po filtraci a promytí se sraženina vysuší při 250 °C a zváží se.

Za shora uvedených podmínek nedochází k žádnému rušení sloučeninami, které jsou případně v roztoku přítomné (minerální a organické kyseliny, amonné ionty, rozpustné křemičitany atd.), jestliže se pro srážení použije reakční činidlo obsahující molybdenan sodný nebo molybdenan amonný.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

4.1 Koncentrovaná kyselina dusičná (ρ_{20} = 1,40).

4.2 Příprava srážecího činidla.

4.2.1 Příprava činidla na bázi molybdenanu sodného.

Roztok A: ve 100 ml destilované vody se rozpustí 70 g dihydrátu molybdenanu sodného p.a.

Roztok B: ve 100 ml destilované vody se rozpustí 60 g monohydrátu kyseliny citronové p.a. a přidá se 85 ml koncentrované kyseliny dusičné (4.1).

Roztok C: za míchání se roztok A přidá k roztoku B a získá se roztok C.

Roztok D: do 50 ml destilované vody se přidá 35 ml koncentrované kyseliny dusičné (4.1), poté 5 ml čerstvě předestilovaného chinolinu. Tento roztok se přidá do roztoku C, důkladně se promíchá a nechá se stát přes noc v temnu. Poté se doplní destilovanou vodou na 500 ml, opět se promíchá a zfiltruje se přes skleněnou fritu (5.6).

4.2.2 Příprava činidla na bázi molybdenanu amonného.

Roztok A: v 300 ml destilované vody se za mírného zahřívání a občasného míchání rozpustí 100 g molybdenanu amonného p.a

Roztok B: ve 200 ml destilované vody se rozpustí 120 g monohydrátu kyseliny citronové p.a., přidá se 170 ml koncentrované kyseliny dusičné (4.1).

([1]) Fosfor rozpustný v minerálních kyselinách, vodorozpustný fosfor, fosfor rozpustný v roztocích citronanu amonného o různých koncentracích, fosfor rozpustný ve 2% kyselině citronové a fosfor rozpustný ve 2% kyselině mravenčí.

Roztok C: 70 ml koncentrované kyseliny dusičné (4.1) se smíchá s 10 ml čerstvě předestilovaného chinolinu

Roztok D: za důkladného míchání se roztok A pomalu nalije do roztoku B. Po důkladné homogenizaci se k této směsi přidá roztok C a doplní se na jeden litr. Nechá se stát dva dny v temnu a zfiltruje se přes skleněnou fritu (5.6).

Činidla 4.2.1 a 4.2.2 mohou být použita stejným způsobem; obě se musí uchovávat v temnu ve vzduchotěsných polyethylenových lahvích.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Erlenmeyerova baňka na 500 ml s širokým hrdlem.

5.2 Pipety na 10, 25 a 50 ml.

5.3 Filtrační kelímek s porozitou 5 až 20 μm.

5.4 Odsávačka pro filtraci za vakua.

5.5 Sušárna, nastavitelná na 250 ± 10 °C.

5.6 Skleněná filtrační nuč o porozitě 5 až 20 μm.

6. PRACOVNÍ POSTUP

6.1 **Odebrání roztoku**

Pipetou se odebere poměrná část výluhu hnojiva (viz tabulka 2), obsahující asi 0,01 g P_2O_5, a přenese se do Erlenmeyerovy baňky na 500 ml. Přidá se 15 ml koncentrované kyseliny dusičné [1] (4.1) a zředí se vodou asi na 100 ml.

Tabulka 2

Stanovení poměrných částí roztoků fosfátů

% P_2O_5 v hnojivu	% P v hnojivu	Navážka (g)	Zředění (na ml)	Vzorek (ml)	Zředění (na ml)	Vzorek ke srážení (ml)	Faktor pro přepočet počtu gramů fosfomolybdenanu chinolinu na % F (P_2O_5)	Faktor pro přepočet počtu gramů fosfomolybdenanu chinolinu na % F' (P)
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
+25	+11	1	500	–	–	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

[1] 21 ml, když roztok ke srážení obsahuje více než 15 ml roztoku kyseliny citronové (neutrálního citronanu, Petermannova nebo Joulieova alkalického citronanu).

6.2 **Hydrolýza**

Pokud se předpokládá přítomnost metafosforečnanů, difosforečnanů nebo polyfosforečnanů, provádí se hydrolýza následujícím způsobem.

Obsah Erlenmeyerovy baňky se pomalu přivede k varu a udržuje se při této teplotě, dokud není hydrolýza ukončena (obvykle jednu hodinu). Je třeba zajistit např. připojením zpětného chladiče, aby nedocházelo ke ztrátám vystřikováním a nadbytečným odpařováním, které by snížilo původní objem o více než polovinu. Po hydrolýze se obsah doplní destilovanou vodou na počáteční objem.

6.3 **Vážení skleněného filtračního kelímku**

Filtrační kelímek (5.3) se suší minimálně 15 minut v sušárně nastavené na 250 ± 10 °C. Po vychladnutí v exsikátoru se zváží.

6.4 **Srážení**

Kyselý roztok obsažený v Erlenmeyerově baňce se zahřeje k varu a vysrážení fosfomolybdenanu chinolinu se dosáhne přidáváním 40 ml srážecího činidla (4.2.1 nebo 4.2.2) [1] po kapkách za stálého míchání. Erlenmeyerova baňka se umístí do parní lázně a nechá se tam za občasného protřepání stát 15 minut. Roztok se může filtrovat ihned nebo po vychladnutí.

6.5 **Filtrace a promývání**

Roztok se filtruje dekantací za vakua. Sraženina se v Erlenmeyerově baňce promyje 30 ml vody, znovu se dekantuje a roztok se zfiltruje. Tento postup se pětkrát opakuje. Zbytek sraženiny se převede vodou kvantitativně do kelímku. Promyje se čtyřikrát 20 ml vody. Nový podíl vody se přidává až poté, co z kelímku odteče předchozí podíl. Sraženina se důkladně usuší.

6.6 **Sušení a vážení**

Vnější stěna kelímku se vysuší filtračním papírem. Kelímek se suší do konstantní hmotnosti v sušárně o teplotě 250 °C (5.5) (obvykle 15 minut); nechá se vychladnout v exsikátoru na teplotu okolí a rychle se zváží.

6.7 **Slepý pokus**

Pro každou sérii stanovení se provede slepý pokus. Použijí se pouze chemikálie a rozpouštědla v poměrech použitých při vyluhování (roztok citronanu atd.). Výsledek se vezme v úvahu při výpočtu konečného výsledku.

6.8 **Ověření**

Kontrolní analýza se provede v poměrné části roztoku dihydrogenfosforečnanu draselného p.a. obsahujícího 0,010 g P_2O_5.

[1] Pro srážení roztoků fosforu, které obsahují více než 15 ml roztoku citronanu (neutrálního, Petermannova nebo Joulieova) a které byly okyseleny 21 ml koncentrované kyseliny dusičné, se použije 80 ml srážecího činidla.

7. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Pokud se použijí navážky a ředění uvedené v tabulce 2, platí následující vzorec:

% P v hnojivu = $(A - a) \times F'$

nebo

% P_2O_5 v hnojivu = $(A - a) \times F$

kde:

A = hmotnost fosfomolybdenanu chinolinu (g),

a = hmotnost fosfomolybdenanu chinolinu získaného při slepém pokusu (g),

F a F' = faktory uvedené v posledních dvou sloupcích tabulky 2.

Při použití jiných navážek a ředění, než jaké jsou uvedeny v tabulce 2, platí následující vzorec:

$$\% \text{ P v hnojivu} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

nebo

$$\% \ P_2O_5 \text{ v hnojivu} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

kde:

f a f' = faktory pro přepočet z fosfomolybdenanu chinolinu na P_2O_5 (f = 0,032074) nebo na P (f , = 0,013984).

D = ředicí faktor.

M = hmotnost analyzovaného vzorku (g).

Metoda 4

DRASLÍK

Metoda 4.1

STANOVENÍ OBSAHU VODOROZPUSTNÉHO DRASLÍKU

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup stanovení vodorozpustného draslíku.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda je použitelná pro všechna draselná hnojiva uvedená v příloze I směrnice 76/116/EHS.

3. PODSTATA METODY

Draslík obsažený v analyzovaném vzorku se rozpustí ve vodě. Po odstranění nebo vázání látek, které by mohly rušit kvantitativní stanovení, se draslík sráží ve slabě alkalickém prostředí jako tetrafenylboritan draselný.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

4.1 Formaldehyd.

Čirý 25–35% roztok formaldehydu.

4.2 Chlorid draselný p.a.

4.3 Roztok hydroxidu sodného, 10 N.

Je třeba dbát na to, aby byl k analýze použit pouze hydroxid sodný bez draslíku.

4.4 Roztok indikátoru.

0,5 g fenolftaleinu se rozpustí v 90% etanolu a objem se doplní na 100 ml.

4.5 Roztok EDTA.

V odměrné baňce na 100 ml se ve vodě rozpustí 4 g dihydrátu disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové. Doplní se po značku a promíchá se.

Toto reakční činidlo se uchovává v plastové nádobě.

4.6 Roztok TFBS.

V 480 ml vody se rozpustí 32,5 g tetrafenylboritanu sodného, přidají se 2 ml roztoku hydroxidu sodného (4.3) a 20 ml roztoku chloridu hořečnatého (100 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ na litr).

Míchá se 15 minut a filtruje se přes hustý bezpopelový filtr.

Toto reakční činidlo se uchovává v nádobě z plastu.

4.7 Promývací kapalina.

20 ml roztoku TFBS (4.6) se zředí vodou na 1 000 ml.

4.8 Bromová voda.

Nasycený roztok bromu ve vodě.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Odměrné baňky na 1 000 ml.

5.2 Kádinka na 250 ml.

5.3 Filtrační kelímek s porozitou 5 až 20 μm.

5.4 Sušárna nastavitelná na 120 ± 10 °C.

5.5 Exsikátor.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

V případě draselných solí se musí vzorek dostatečně jemně namlít, aby se pro analýzu získala reprezentativní navážka. Pro tyto výrobky je doporučena jemnost mletí 0,2 mm (metoda 1, bod 6a). Vzorek se poté zvláště pečlivě zhomogenizuje.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

S přesností na 0,001 g se naváží 10 g připraveného vzorku (5 g v případě draselných solí obsahujících více než 50 % oxidu draselného). Tento zkušební vzorek se přenese do kádinky na 600 ml s přibližně 400 ml vody.

Přivede se k varu a nechá se vařit 30 minut. Ochladí se, kvantitativně se převede do odměrné baňky na 1 000 ml. Doplní se po značku, promíchá se a filtruje do suché nádoby. Prvních 50 ml filtrátu se odstraní (viz 7.6 poznámka k postupu).

7.2 **Příprava poměrné části ke srážení**

Do kádinky na 250 ml se pipetou převede poměrná část filtrátu obsahující 25 až 50 mg draslíku (viz tabulka 3). V případě potřeby se doplní vodou na 50 ml.

Pro odstranění rušivých příměsí se přidá 10 ml roztoku EDTA (4.5), několik kapek roztoku fenolftaleinu (4.4) a po kapkách se přimíchává roztok hydroxidu sodného (4.3), dokud roztok nezčervená, a nakonec se přidá ještě několik kapek roztoku hydroxidu sodného, aby se zajistil přebytek (k neutralizaci vzorku a zajištění přebytku obvykle stačí 1 ml hydroxidu sodného).

Pro odstranění většiny amoniaku (viz 7.6 b), poznámka k postupu) se 15 minut opatrně vaří.

V případě potřeby se přidá voda, aby se objem doplnil na 60 ml.

Roztok se přivede k varu, kádinka se odstraní z plamene a přidá se 10 ml roztoku formaldehydu (4.1). Přidá se několik kapek fenolftaleinu a případně ještě trochu hydroxidu sodného, dokud se neobjeví zřetelné červené zbarvení. Kádinka se přikryje hodinovým sklem a umístí se na 15 minut do parní lázně.

7.3 **Vážení kelímku**

Filtrační kelímek (viz 5 „Přístroje a pomůcky“) se vysuší v sušárně při 120 °C (5.4) do konstantní hmotnosti (asi 15 minut).

Kelímek se nechá vychladnout v exsikátoru a poté se zváží.

7.4 **Srážení**

Kádinka se vyjme z parní lázně, po kapkách se vmíchá 10 ml roztoku TFBS (4.6). Toto přidávání trvá asi 2 minuty. Před filtrací se vyčká alespoň 10 minut.

7.5 **Filtrace a promývání**

Filtruje se za vakua do zváženého kelímku, kádinka se vypláchne promývací kapalinou (4.7), sraženina se třikrát promyje promývací kapalinou (celkem asi 60 ml promývací kapaliny) a dvakrát 5 až 10 ml vody.

Sraženina se důkladně vysuší.

7.6 **Sušení a vážení**

Vnější stěna kelímku se vysuší filtračním papírem. Kelímek s obsahem se umístí na jednu a půl hodiny do sušárny o teplotě 120 °C. Kelímek se nechá vychladnout v exsikátoru na teplotu okolí a rychle se zváží.

Poznámky k postupu

a) Pokud je filtrát tmavě zabarven, převede se poměrná část obsahující nejvýše 100 mg K_2O pipetou do odměrné baňky na 100 ml, přidá se bromová voda a přivede se k varu, aby se odstranil přebytek bromu. Po vychladnutí se doplní po značku, zfiltruje a draslík se kvantitativně stanoví v poměrné části filtrátu.

b) Pokud je přítomno pouze trochu amonného dusíku, nebo není přítomen žádný amonný dusík, není třeba vařit 15 minut.

7.7 **Odebírané poměrné části a přepočítávací faktory**

Tabulka 3

Pro metodu 4

% K_2O v hnojivu	% K v hnojivu	Navážka (g)	Poměrná část výluhu odebraná k ředění (ml)	Ředění (na ml)	Poměrná část odebraná pro srážení (ml)	Faktor pro přepočet počtu gramů tetrafenylboritanu na obsah v % F $\frac{\% K_2O}{g\ TPBK}$	Faktor pro přepočet počtu gramů tetrafenylboritanu na obsah v % F' $\frac{\% K}{g\ TPBK}$
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	buď –		10	131,400	109,060
			nebo 50	250	50	131,400	109,060
více než 50	více než 41,5	5	buď –	–	10	262,800	218,120
			nebo 50	250	50	262,800	218,120

7.8 **Slepý pokus**

Pro každou sérii stanovení se provede slepý pokus, při kterém se použijí pouze chemikálie v poměrech použitých při analýze. Výsledek se vezme v úvahu při výpočtu konečného výsledku.

7.9 **Kontrolní zkouška**

Pro kontrolu techniky analýzy se provede stanovení draslíku v poměrné části vodného roztoku chloridu draselného obsahujícího nejvýše 40 mg K_2O.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Pokud se použijí navážky a ředění uvedené v tabulce 3, platí následující vzorec:

% K_2O v hnojivu = $(A - a) \times F$

nebo

% K v hnojivu = $(A - a) \times F'$,

kde:

A = hmotnost sraženiny tetrafenylboritanu draselného (g),

a = hmotnost sraženiny tetrafenylboritanu draselného ze slepého pokusu (g),

F a F' = faktory uvedené v posledních dvou sloupcích tabulky v bodu 7.

Při použití jiných navážek a ředění, než jaké jsou uvedeny v bodě 7, platí následující vzorec:

$$\% \ K_2O \text{ v hnojivu} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

nebo

$$\% \ K \text{ v hnojivu} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

kde:

f = faktor pro přepočet tetrafenylboritanu draselného na K_2O (f = 0,1314),

f' = faktor pro přepočet tetrafenylboritanu draselného na K = (f = 0,109)

D = ředicí faktor,

M = hmotnost vzorku pro analýzu (g).

Metoda 5

HOŘČÍK

Metoda 5.1

STANOVENÍ VODOROZPUSTNÉHO HOŘČÍKU

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení vodorozpustného hořčíku.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda se vztahuje pouze na jednosložková hnojiva, u kterých se podle přílohy I A směrnice 76/116/EHS požaduje údaj o obsahu vodorozpustného hořčíku.

3. PODSTATA METODY

Roztok hořčíku se získá povařením zkušebního vzorku ve vodě.

První titrace EDTA stanoví souhrn Ca + Mg za přítomnosti eriochromové černi T. Druhá titrace EDTA stanoví samotný Ca za přítomnosti kalceinu nebo kalkonalidu I. Hořčík se stanoví z rozdílu.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

4.1 Standardní roztok hořčíku, 0,05M.

Naváží se 2,016 g oxidu hořečnatého, předem žíhaného dvě hodiny při 600 °C. Přenese se do kádinky se 100 ml vody. Za protřepávání se přidá 120 ml přibližně 1N kyseliny chlorovodíkové. Po rozpuštění se kvantitativně převede to jednolitrové odměrné baňky, doplní se po značku vodou a promíchá.

Titr roztoku se zkontroluje gravimetricky srážením jako fosforečnan.

1 ml roztoku by měl obsahovat 1,216 mg Mg (= 2,016 mg MgO).

4.2 Roztok EDTA, 0,05M.

Naváží se 18,61 g dihydrátu disodné soli ethylendiamintetraoctové kyseliny ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), přenese se do jednolitrové kádinky a rozpustí se v 600 až 800 ml vody. Roztok se kvantitativně převede do jednolitrové odměrné baňky. Doplní se po značku a promíchá. Tento roztok se zkontroluje standardním roztokem (4.1) tak, že se odebere 20 ml standardního roztoku a provede se titrace podle (7.4.1).

1 ml roztoku EDTA musí odpovídat 1,216 mg Mg nebo 2,016 mg MgO a 2,004 mg Ca nebo 2,804 mg CaO (viz poznámky 9.1 a 9.6).

4.3 Standardní roztok vápníku, 0,05M.

Naváží se 5,004 g suchého uhličitanu vápenatého. Vpraví se do kádinky se 100 ml vody. Za protřepávání se přidá 120 ml přibližně 1N kyseliny chlorovodíkové.

Přivede se k varu, aby se odstranil oxid uhličitý, ochladí se, kvantitativně se převede do jednolitrové odměrné baňky, doplní se vodou po značku a promíchá. Tento roztok se zkontroluje roztokem EDTA (4.2) podle analytického postupu 7.4.2. 1 ml tohoto standardního roztoku musí obsahovat 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO) a musí odpovídat 1 ml 0,05M roztoku EDTA.

4.4 Indikátor kalcein.

Ve třecí misce se opatrně promíchá 1 g kalceinu se 100 g chloridu sodného. Používá se 10 mg této směsi. Barva tohoto indikátoru se mění ze zelené na oranžovou. Titrace se musí provádět tak dlouho, dokud se nezíská oranžová barva bez zeleného tónu.

4.5 Indikátor kalkonalid I.

Rozpustí se 0,40 g kalkonalidu I ve 100 ml methanolu. Používají se tři kapky tohoto roztoku. Barva tohoto indikátoru se mění z červené na modrou. Titrace se musí provádět tak dlouho, dokud se nezíská modrá bez červeného tónu.

4.6 Indikátor eriochromová čerň T.

Ve směsi 25 ml propanolu a 15 ml triethanolaminu se rozpustí 0,30 g eriochromové černi T. Používají se tři kapky tohoto roztoku. Barva tohoto indikátoru se mění z červené na modrou. Titrace se musí provádět tak dlouho, dokud se nezíská modrá bez červeného tónu. Barva se mění pouze v případě, že je přítomen hořčík. V případě potřeby se přidá 0,1 ml standardního roztoku (4.1).

Pokud je přítomen vápník i hořčík, EDTA tvoří nejprve komplex s vápníkem a poté s hořčíkem. V tom případě se titrují tyto dva prvky současně.

4.7 Kyanid draselný.

Vodný roztok KCN p.a., 2% (m/V).

4.8 Roztok hydroxidu draselného a kyanidu draselného.

Rozpustí se 280 g KOH a 66 g KCN ve vodě, objem se doplní do jednoho litru a promíchá.

4.9 Tlumivý roztok o pH = 10.

Ve 200 ml vody se rozpustí 33 g chloridu amonného, přidá se 250 ml amoniaku (ρ = 0,91), objem se doplní vodou na 500 ml a promíchá se. pH roztoku se pravidelně kontroluje.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Magnetické nebo mechanické míchadlo.

5.2 pH-metr.

5.3 Odměrné baňky na 500 ml.

5.4 Kádinky na 300 ml.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek**

5 g připraveného vzorku naváženého s přesností na 1 mg se přenese do odměrné baňky na 500 ml.

7.2 **Zkušební roztok**

Přidá se asi 300 ml vody a vaří se půl hodiny. Po vychladnutí se doplní po značku, promíchá a zfiltruje.

7.3 **Kontrolní zkouška**

Provede se stanovení v takových poměrných částech roztoků (4.1) a (4.3), aby se poměr Ca/Mg rovnal očekávanému poměru ve vzorku.

Za tímto účelem se odebere (*a*) mililitrů standardního roztoku (4.3) a (*b*-*a*) mililitrů standardního roztoku (4.1).

(*a*) a (*b*) jsou počty mililitrů roztoku EDTA použité při analýze. Tento postup je správný pouze tehdy, pokud jsou standardní roztoky EDTA, vápníku a hořčíku přesně ekvivalentní. Pokud tomu tak není, je potřeba provést příslušné opravy.

7.4 **Stanovení**

7.4.1 *Titrace za přítomnosti eriochromové černi T*

Poměrná část analyzovaného roztoku (7.5) se odpipetuje do kádinky na 300 ml a zředí se vodou asi na 100 ml. Přidá se 5 ml tlumivého roztoku (4.9). pH naměřené pH-metrem musí být 10,5 ± 0,1. Přidají se 2 ml roztoku kyanidu draselného (4.7) a tři kapky indikátoru eriochromové černi T (4.6). Titruje se roztokem EDTA (4.2) za mírného míchání (viz poznámky 9.2, 9.3 a 9.4). Počet mililitrů 0,05M roztoku EDTA se označí „b".

7.4.2 *Titrace za přítomnosti kalceinu nebo kalkonalidu I*

Odpipetuje se stejná poměrná část analyzovaného roztoku, která byla odebrána pro výše uvedenou titraci, a vpraví se do kádinky. Zředí se vodou asi na 100 ml. Přidá se 10 ml roztoku KOH/KCN (4.8) a indikátor (4.4) nebo (4.5). Titruje se roztokem EDTA za mírného míchání (viz poznámky 9.2, 9.3 a 9.4). Počet mililitrů 0,05M roztoku EDTA se označí „*a*".

7.5 **Poměrné části odebírané pro titraci**

Typ hnojiva	Odebíraná poměrná část pro každou titraci (ml)	Množství vzorku obsaženého v poměrné části (g)
Ledek vápenatohořečnatý	20	0,200
Dusičnan amonný se síranem amonným a síranem hořečnatým	50	0,500
Surové draselné soli	25	0,250
Chlorid draselný s hořčíkem	25	0,250
Síran draselný s hořčíkem	25	0,250

Poznámka

1. Pro všechna tato hnojiva činí množství zkušebního vzorku 5 g a celkový objem analyzovaného roztoku 500 ml.

2. Při titraci za přítomnosti eriochromové černi T nesmí být příliš překročeno 25 ml EDTA, jinak musí být objem poměrné části snížen.

   Objem poměrné části však může být i zvýšen.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

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

nebo

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

kde:

T = faktor roztoku EDTA.

T' = faktor roztoku EDTA.

Pokud je roztok EDTA přesně 0,05M, *T* MgO = 0,2016 g, popř. *T* , = 0,1216 g Mg.

M = hmotnost vzorku přítomného v odebrané poměrné části (g) (viz 7.5).

9. POZNÁMKY

9.1 Stechiometrický poměr EDTA – kov je v komplexometrických analýzách vždy 1:1, bez ohledu na valenci kovu, ačkoliv EDTA je čtyřvalentní. Titrační roztok EDTA a standardní roztoky budou proto molární, a nikoli normální.

9.2 Komplexometrické indikátory jsou často citlivé na vzduch. Roztoky mohou během titrace vyblednout. Potom se musí přidat jedna nebo dvě kapky indikátoru navíc. To platí především při použití eriochromové černi a kalkonalidu I.

9.3 Komplexy kov – indikátor jsou někdy relativně stabilní a může trvat nějakou dobu, než se barva změní.

Proto se musí poslední kapky EDTA přidávat pomalu a je třeba dát pozor na to, aby přidáním kapky 0,05M roztoku hořčíku (4.1) nebo vápníku (4.3) nedošlo k překročení bodu ekvivalence, kdy se barva změní.

To platí především v případě komplexu eriochrom – hořčík.

9.4 Změna barvy indikátoru se nesmí pozorovat shora, ale vodorovně s roztokem, přičemž kádinka musí být při dobrém osvětlení umístěna proti bílému pozadí.

Změnu barvy lze snadno pozorovat také tak, že se kádinka umístí na matné sklo zespoda slabě osvětlené (25W lampičkou).

9.5 Tato analýza vyžaduje od chemika určitou dávku zkušenosti. Měl by se kromě jiného snažit důsledně sledovat změny barvy standardních roztoků (4.1 a 4.3).

Je účelné, aby stanovení prováděla vždy stejná osoba.

9.6 Kontrolu ekvivalence standardních roztoků (4.1), (4.2) a (4.3) může zjednodušit použití roztoku EDTA o zaručeném titru (například Titrisol, Normex).

Metoda 6

CHLOR

Metoda 6.1

STANOVENÍ CHLORIDŮ V NEPŘÍTOMNOSTI ORGANICKÝCH LÁTEK

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen postup pro stanovení chloru ve formě chloridů v nepřítomnosti organických látek.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda je použitelná na všechna hnojiva, která neobsahují organické látky.

3. PODSTATA METODY

Chloridy rozpuštěné ve vodě se srážejí v kyselém prostředí přebytkem odměrného roztoku dusičnanu stříbrného. Přebytek se titruje roztokem thiokyanatanu amonného za přítomnosti síranu amonno-železitého (Volhardova metoda).

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná nebo demineralizovaná voda neobsahující chloridy.

4.1 Nitrobenzen nebo diethylether.

4.2 Kyselina dusičná, 10 N.

4.3 Roztok indikátoru:

40 g síranu amonno-železitého $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ se rozpustí ve vodě a doplní se na jeden litr.

4.4 Dusičnan stříbrný, odměrný roztok 0,1 N.

4.5 Thiokyanatan amonný, odměrný roztok 0,1 N

Příprava:

Vzhledem k tomu, že tato sůl je hygroskopická a nelze ji sušit bez rizika rozložení, doporučuje se navážit asi 9 g, rozpustit ve vodě a objem doplnit na 1 000 ml. Titrací 0,1N $AgNO_3$ se titr upraví na 0,1N.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Rotační třepací stroj (35 až 40 otáček za minutu).

5.2 Dvě byrety.

5.3 Odměrná baňka na 500 ml.

5.4 Erlenmeyerova baňka na 250 ml.

6. PŘÍPRAVA VZORKU

Viz metoda 1.

7. PRACOVNÍ POSTUP

7.1 **Zkušební vzorek a příprava zkušebního roztoku**

5 g vzorku naváženého s přesností na 0,001 g se přenese do odměrné baňky na 500 ml a přidá se 450 ml vody. Půl hodiny se protřepává na třepacím stroji (5.1); doplní se destilovanou vodou na 500 ml; promíchá se a zfiltruje do kádinky.

7.2 **Stanovení**

Odebere se poměrná část filtrátu, která neobsahuje více než 0,150 g chloridu. Např. 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) nebo 100 ml (1 g). Pokud je odebraný vzorek menší než 50 ml, je třeba objem doplnit destilovanou vodou na 50 ml.

Přidá se 5 ml 10N kyseliny dusičné (4.2), 20 ml roztoku indikátoru (4.3) a 2 kapky odměrného roztoku thiokyanatanu amonného (vzorek thiokyanatanu se odebere z byrety nastavené za tímto účelem na nulový bod).

Poté se z byrety přidá odměrný roztok dusičnanu stříbrného (4.4) až do přebytku 2 až 5 ml. Přidá se 5 ml nitrobenzenu nebo 5 ml diethyletheru (4.1) a dobře se protřepe, aby se sraženina shlukla. Přebytek dusičnanu stříbrného se titruje 0,1N thiokyanatanem amonným (4.5), dokud se neobjeví červenohnědé zabarvení, které po mírném potřepání baňkou přetrvává.

Poznámka

Nitrobenzen nebo diethylether (zvláště však nitrobenzen) chrání chlorid stříbrný před reakcí s thiokyanatanovými ionty. Tak se dosáhne ostré změny barvy.

7.3 **Slepý pokus**

Za stejných podmínek se provede slepý pokus a vezme se v úvahu při výpočtu konečného výsledku.

7.4 **Kontrolní stanovení**

Před analýzou je třeba zkontrolovat správnost postupu tak, že se provede stanovení obsahu chloridů v poměrné části čerstvě připraveného roztoku chloridu draselného, která obsahuje známé množství chloridů, přibližně 0,1 g.

8. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Výsledek analýzy se vyjádří jako procentuální obsah chloru obsaženého ve vzorku dodaném k analýze.

$$\% \text{ Cl v hnojivu} = 0{,}003546 \times \frac{(V_Z - V_{CZ}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

kde:

V_z = počet mililitrů 0,1N dusičnanu stříbrného,

V_{cz} = počet mililitrů 0,1N dusičnanu stříbrného použitého při slepém pokusu,

V_a = počet mililitrů 0,1N thiokyanatanu amonného,

V_{ca} = počet mililitrů 0,1N thiokyanatanu amonného použitého při slepém pokusu,

M = hmotnost zkušebního vzorku (g) obsaženého v poměrné části použité při titraci (7.2).

Metody 7

JEMNOST MLETÍ

Metoda 7.1

STANOVENÍ JEMNOSTI MLETÍ (SUCHÝ POSTUP)

1. PŘEDMĚT

V tomto dokumentu je určen suchý postup pro stanovení jemnosti mletí suchým postupem.

2. OBLAST POUŽITÍ

Všechna hnojiva EHS, pro něž jsou z hlediska jemnosti mletí stanoveny požadavky na propad sítem 0,63 mm a 0,160 mm.

3. PODSTATA METODY

Mechanickým prosíváním se stanoví množství výrobku s velikostí zrn větší než 0,630 mm a množství výrobku s velikostí zrn mezi 0,160 a 0,630 mm a vypočte se jejich procentuální podíl na celkovém množství.

4. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

4.1 Prosévací stroj.

4.2 Síta s velikostí otvorů 0,160 a 0,630 mm ze standardní sady (průměr 20 cm a výška 5 cm) a odpovídajícím dnem.

5. PRACOVNÍ POSTUP

S přesností na 0,05 g se naváží 50 g materiálu. Obě síta a dno se nasadí na prosévací stroj (4.1), síto s většími oky se umístí nahoru. Vzorek pro analýzu se umístí na horní síto. Prosévá se 10 minut a odstraní se podíl nashromážděný na dně. Prosévá se znovu jednu minutu a zkontroluje se, zda je množství nashromážděné během této doby větší než 250 mg. Pokud je tomu tak, postup se opakuje (pokaždé jednu minutu), dokud nashromážděné množství není menší než 250 mg. Zbylý materiál z obou sít se zváží zvlášť.

6. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Propad sítem s otvory 0,630 mm (%) = $(50 - M_1) \times 2$

Propad sítem s otvory 0,160 mm (%) = $(50 - (M_1 + M_2)) \times 2$.

kde:

M_1 = hmotnost zbytku na sítě s otvory 0,630 mm (g),

M_2 = hmotnost zbytku na sítě s otvory 0,160 mm (g).

Materiál vyřazený sítem s otvory 0,630 mm je již oddělen.

Vypočtené výsledky se zaokrouhlí nahoru na celá čísla.

Metoda 7.2

STANOVENÍ JEMNOSTI MLETÍ MĚKKÝCH PŘÍRODNÍCH FOSFORITŮ

1. PŘEDMĚT

Tato metoda slouží pro stanovení jemnosti mletí měkkých přírodních fosforitů.

2. OBLAST POUŽITÍ

Tato metoda se vztahuje výhradně na měkké přírodní fosfority.

3. PODSTATA METODY

U vzorků s malou velikostí částic může docházet ke shlukování, což ztěžuje suché prosévání. Z tohoto důvodu se obvykle používá prosévání za mokra.

4. CHEMIKÁLIE

Roztok hexametafosforečnanu sodného, 1%.

5. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

5.1 Síta s otvory 0,063 mm a 0,125 mm ze standardní sady (průměr 20 cm, výška 5 cm) s odpovídajícím dnem.

5.2 Skleněná nálevka o průměru 20 cm se stojanem.

5.3 Kádinky na 250 ml.

5.4 Sušárna.

6. PRACOVNÍ POSTUP

6.1 **Zkušební vzorek**

S přesností na 0,05 g se naváží 50 g materiálu. Obě strany síta se omyjí vodou a síto s otvory 0,125 mm se umístí nad síto s otvory 0,063 mm.

6.2 **Postup**

Zkušební vzorek se umístí na horní síto. Prosévá se pod slabým proudem studené vody (může se použít voda z vodovodu), dokud není protékající voda prakticky čistá. Je třeba dbát na to, aby se spodní síto nikdy nenaplnilo vodou.

Zůstává-li zbytek na horním sítu víceméně neměnný, síto se odstraní a přechodně se umístí na dno.

V prosévání za mokra přes spodní síto se pokračuje několik minut, dokud není protékající voda téměř čistá.

0,125mm síto se umístí nad 0,063mm síto. Případný zbytek ze dna se přemístí na horní síto a opět se začne pod slabým proudem vody prosévat, dokud není voda opět téměř čistá.

Každý zbytek se nálevkou kvantitativně převede do jiné kádinky. Kádinky se naplní vodou a zbytky se suspendují. Nechá se stát asi jednu minutu a poté se co nejvíce vody dekantuje.

Kádinky se umístí na dvě hodiny do sušárny při 150 °C.

Nechají se vychladnout, zbytky se vymetou štětečkem a zváží se.

7. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

Výsledky výpočtů se zaokrouhlí nahoru na celá čísla.

% propad sítem s otvory 0,125 mm = $(50 - M_1) \times 2$

% propad sítem s otvory 0,063 mm = $(50 - (M_1+M_2)) \times 2$

kde:

M_1 = hmotnost zbytku na sítu s otvory 0,125 mm (g),

M_2 = hmotnost zbytku na sítu s otvory 0,063 mm (g).

8. POZNÁMKY

Pokud se zjistí, že na jednom ze sít zůstaly shluky, provede se analýza znovu následujícím způsobem:

Za neustálého míchání se pomalu vlije 50 g vzorku do jednolitrové baňky, která obsahuje 500 ml roztoku hexametafosforečnanu sodného (4). Baňka se zduchotěsně uzavře a intenzivně se ručně protřepe, aby se shluky rozložily. Veškerá suspenze se převede na horní síto a baňka se důkladně vymyje. V analýze se pokračuje podle 6.2.