31977L0535

22.8.1977 *DZIENNIK URZĘDOWY WSPÓLNOT EUROPEJSKICH* L 213/1

DYREKTYWA KOMISJI

z dnia 22 czerwca 1977 r.

w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do metod pobierania próbek i analizowania nawozów

(77/535/EWG)

KOMISJA WSPÓLNOT EUROPEJSKICH,

uwzględniając Traktat ustanawiający Europejską Wspólnotę Gospodarczą,

uwzględniając dyrektywę Rady 76/116/EWG z dnia 18 grudnia 1975 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do nawozów [1], w szczególności art. 9 ust. 2,

a także mając na uwadze, co następuje:

niniejsza dyrektywa ustanawia urzędowe kontrole nawozów EWG, w celu sprawdzenia zgodności z wymaganiami wynikającymi z przepisów wspólnotowych dotyczących jakości i składu nawozów;

środki przewidziane w niniejszej dyrektywie są zgodne z opinią Komitetu ds. Dostosowania do Postępu Technicznego Dyrektyw Dotyczących Zniesienia Barier Technicznych w Handlu Nawozami,

PRZYJMUJE NINIEJSZĄ DYREKTYWĘ:

Artykuł 1

Państwa Członkowskie podejmą środki konieczne dla zapewnienia, że pobieranie próbek i analizy dla urzędowej kontroli nawozów EWG na podstawie art. 8 ust. 1 i 2 dyrektywy Rady 76/116/EWG z dnia 18 grudnia 1975 r. prowadzone są zgodnie z metodami opisanymi w załączniku do niniejszej dyrektywy.

Artykuł 2

1. Państwa Członkowskie wprowadzą w życie najpóźniej do dnia 19 grudnia 1977 r. przepisy ustawowe, wykonawcze oraz administracyjne konieczne do wykonania niniejszej dyrektywy i niezwłocznie powiadomią o tym Komisję.

2. Państwa Członkowskie zapewnią, że teksty przepisów prawa krajowego, przyjęte w dziedzinie objętej niniejszą dyrektywy zostaną przekazane Komisji.

Artykuł 3

Niniejsza dyrektywa skierowana jest do Państw Członkowskich.

Sporządzono w Brukseli, dnia 22 czerwca 1977 r.

W imieniu Komisji
Étienne DAVIGNON
Członek Komisji

[1] Dz.U. L 24 z 30.1.1976, str. 21.

ZAŁĄCZNIK I

METODA POBIERANIA PRÓBEK DO KONTROLI NAWOZÓW

WPROWADZENIE

Prawidłowe pobieranie próbek jest trudną operacją wymagającą największej uwagi. Potrzebna reprezentatywna próbka do urzędowego badania nawozów nie może być zatem zbyt zbita.

Metoda pobierania próbek, opisana poniżej musi być ściśle i dokładnie stosowana przez specjalistów z doświadczeniem w konwencjonalnych procedurach pobierania próbek.

1. CEL I ZAKRES

Próbki przeznaczone do urzędowej kontroli jakości i składu nawozów, muszą być pobrane zgodnie z metodami opisanymi poniżej. Próbki otrzymane w ten sposób są uważane za reprezentatywne dla partii pobranej jako próbka.

2. URZĘDNICY POBIERAJĄCY PRÓBKI

Próbki muszą być pobierane przez urzędników specjalistów upoważnionych w tym celu poprzez Państwa Członkowskie.

3. DEFINICJE

„Partia pobrana jako próbka”: ilość produktu tworząca jednostkę o przypuszczalnie jednorodnych cechach charakterystycznych.

„Próbka pierwotna”: ilość pobrana z jednego punktu partii pobranej jako próbka.

„Próbka łączna”: zestaw próbek pierwotnych pobranych z tej samej partii pobranej jako próbka.

„Próbka zredukowana”: reprezentatywna część próbki łącznej uzyskana z ostatniego procesu redukcji.

„Próbka końcowa”: reprezentatywna część próbki zredukowanej.

4. APARATURA

4.1. Aparatura do pobierania próbek musi być wykonana z materiałów, które nie wpływają na charakterystyki badanych produktów. Aparatura taka musi być urzędowo zatwierdzona przez Państwa Członkowskie.

4.2. **Aparatura zalecana do pobierania próbek stałych nawozów**

4.2.1. *Ręczne pobieranie próbek*

4.2.1.1. Płaskodenna łopatka z pionowym bokiem.

4.2.1.2. Ostrze probiercze z długą szczeliną lub komorami. Wymiary ostrza probierczego muszą być odpowiednie do charakterystyki partii pobranej jako próbka (głębokość komory, wymiary worka) i do wielkości cząstek nawozu.

4.2.2. *Mechaniczne pobieranie próbek*

Zatwierdzone przyrządy mechaniczne stosuje się do pobierania próbek nawozów w ruchu.

4.2.3. *Rozdzielacz*

Przyrząd skonstruowany do podziału próbek na równe części stosuje się do pobierania próbek pierwotnych, do przygotowania zredukowanych i końcowych próbek.

5. WYMAGANIA ILOŚCIOWE

5.1. **Partia pobrana jako próbka**

Rozmiar partii pobranej jako próbka musi być wystarczający, aby każda tworząca ją część mogła być sprawdzona.

5.2. **Próbki przyrostowe**

5.2.1.	*Nawozy luzem*	*Minimalna liczba próbek przyrostowych*
5.2.1.1.	Partia pobrana jako próbka nieprzekraczająca 2,5 ton:	siedem.
5.2.1.2.	Partia pobrana jako próbka przekraczająca 2,5 tony, do 80 ton:	$\sqrt{\text{20 razy liczba ton stanowiących partię kontrolowaną}}$ [1]
5.2.1.3.	Partia pobrana jako próbka przekraczająca 80 ton:	40.
5.2.2.	*Nawozy pakowane*	*Minimalna liczba pobranych opakowań* [2]
5.2.2.1.	**Opakowania większe niż 1 kg**	
5.2.2.1.1.	Partia pobrana jako próbka mniejsza niż 5 opakowań:	wszystkie opakowania.
5.2.2.1.2.	Partia pobrana jako próbka z 5 do 16 opakowań:	cztery.
5.2.2.1.3.	Partia pobrana jako próbka z 17 do 400 opakowań:	$\sqrt{\text{liczba opakowań stanowiąca partię kontrolowaną.}}$ [1]
5.2.2.1.4.	Partia pobrana jako próbka przekraczająca 400 opakowań:	20.
5.2.2.2.	**Opakowania nieprzekraczające 1 kg:**	cztery.

5.3. **Łączna próbka**

Wymagana jest pojedyncza łączna próbka z partii pobranej jako próbka. Całkowita waga próbek pierwotnych tworzących próbkę łączną musi być nie mniejsza niż:

5.3.1.	*Nawozy luzem:*	4 kg.
5.3.2.	*Nawozy pakowane*	
5.3.2.1.	Opakowania większe niż 1 kg:	4 kg.
5.3.2.2.	Opakowania nieprzekraczające 1 kg:	waga zawartości czterech oryginalnych opakowań.

5.4. **Próbka końcowa**

Poddać łączną próbkę redukcji do próbki końcowej, jeśli konieczne. Wymagana jest analiza co najmniej jednej próbki końcowej. Waga próbki do analizy nie może być mniejsza niż 500 g.

[1] Gdy otrzymana liczba jest ułamkiem, powinna być ona zaokrąglona w górę do liczby całkowitej.
[2] Dla opakowań, których zawartość nie przekracza 1 kg, próbka przyrostowa musi być zawartością jednego oryginalnego opakowania.

6. INSTRUKCJE POBIERANIA, PRZYGOTOWANIA I PAKOWANIA PRÓBEK

6.1. **Uwagi ogólne**

Próbki muszą być pobrane i przygotowane, tak szybko jak to jest możliwe, uwzględniając środki ostrożności niezbędne dla zapewnienia, że próbki pozostaną reprezentatywne dla kontrolowanego nawozu. Przyrządy, ich powierzchnie oraz pojemniki przeznaczone do poboru próbek, muszą być czyste i suche.

6.2. **Próbki przyrostowe**

Próbki przyrostowe muszą być pobrane losowo, z całej partii pobranej jako próbka i muszą być w przybliżeniu równej wielkości.

6.2.1. *Nawozy luzem*

Części odpowiadająca liczbie próbek pierwotnych, wymagana zgodnie z pozycją 5.2 musi wybrana losowo, i co najmniej jedna próbka musi być pobrana z każdej z tych części. W przypadku gdy nie jest możliwe spełnienie wymagań z pozycją 5.1 próbki muszą być pobrane z towaru sypkiego, gdy partia pobrana jako próbka jest w ruchu (ładowanie lub rozładowanie). W tym przypadku muszą być pobrane z losowo wybranych opisanych wyżej hipotetycznych części, kiedy są w ruchu.

6.2.2. *Nawozy pakowane*

Mając wybraną żądaną ilość opakowań do pobierania próbek, jak wskazano w pozycji 5.2, część zawartości każdego opakowania musi być wyjęta. W miarę potrzeb, próbki muszą być pobrane po oddzielnym opróżnieniu opakowań.

6.3. **Przygotowanie łącznej próbki**

Próbki pierwotne muszą być zmieszane do utworzenia pojedynczej próbki łącznej.

6.4. **Przygotowanie próbki końcowej**

Materiał w próbce łącznej musi być starannie wymieszany ([1]).

Jeśli jest to konieczne, próbka łączna musi być najpierw zredukowana do co najmniej 2 kg (próbka zredukowana), stosując albo rozdzielacz mechaniczny albo metodę ćwiartowania.

Muszą być przygotowane co najmniej trzy próbki końcowe, w przybliżeniu o tej samej wielkości i zgodne z wymaganiami ilościowymi pozycji 5.4. Każda próbka musi być umieszczona w odpowiednim, szczelnym pojemniku. Wszystkie niezbędne środki ostrożności muszą być podjęte w celu zapobieżenia jakimkolwiek zmianom cech charakterystycznych próbki.

7. PAKOWANIE PRÓBEK KOŃCOWYCH

Pojemniki lub opakowania muszą być opieczętowane i opatrzone etykietą (cała etykieta musi być objęta pieczęcią), w taki sposób, że nie mogą być one otwarte bez uszkodzenia pieczęci.

8. ZAPIS POBIERANIA PRÓBEK

Z każdego pobierania próbek należy zachować zapis pozwalający na jednoznaczne zidentyfikowanie każdej partii pobranej jako próbka.

9. MIEJSCE PRZEZNACZENIA PRÓBEK

Z każdej partii pobranej jako próbka musi być wysłana, tak szybko jak to możliwe, co najmniej jedna próbka końcowa do upoważnionego laboratorium analitycznego wraz z informacjami koniecznymi dla analityka.

([1]) Jakiekolwiek zbrylenia muszą być rozbite (jeśli to konieczne odseparować je, po rozbryleniu, zwrócić do próbki).

ZAŁĄCZNIK II

METODY ANALIZOWANIA NAWOZÓW

Indeks

OGÓLNE		57
1.	PRZYGOTOWANIE PRÓBKI	57
2.	AZOT 7	59
2.1.	Oznaczanie azotu amoniakalnego	59
2.2.	Oznaczanie azotu azotanowego i amoniakalnego	69
2.2.1.	Zgodnie z metodą Ulscha	69
2.2.2.	Zgodnie z metodą Arnda	71
2.2.3.	Zgodnie z metodą Devarda	73
2.3.	Oznaczanie azotu ogólnego	78
2.3.1.	W cyjanamidzie wapniowym, bezazotanowym	78
2.3.2.	W cyjanamidzie wapniowym zawierającym azotany	80
2.3.3.	W moczniku	83
2.4.	Oznaczanie azotu cyjanamidowego	85
2.5.	Oznaczanie biuretu w moczniku	88
2.6.	Oznaczanie różnych postaci azotu w tej samej próbce	91
2.6.1.	W nawozach zawierających azot jako azot mocznikowo-amoniakalny i azot cyjanamidowy	91
2.6.2.	W nawozach zawierających azot wyłącznie jako azot amoniakalny i azot mocznikowy	105
3.	FOSFOR	112
3.1.	Ekstrakcja	112
3.1.1.	Kwasami mineralnymi	112
3.1.2.	2 % kwasem mrówkowym	113
3.1.3.	2 % kwasem cytrynowym	114
3.1.4.	Neutralnym cytrynianem amonu	115
3.1.5.	Alkalicznym cytrynianem amonu	118
3.1.5.1.	Zgodnie z metodą Petermanna przy 65°	118
3.1.5.2.	Zgodnie z metodą Petermanna w temperaturze otoczenia	120
3.1.5.3.	Zgodnie z metodą Joulie	121
3.1.6.	Wodą	123
3.2.	Oznaczanie ekstrahowanego fosforu	124
4.	POTAS	127
4.1.	Oznaczanie potasu rozpuszczalnego w wodzie	127

5.	MAGNEZ	131
5.1.	Oznaczanie magnezu rozpuszczalnego w wodzie	131
6.	CHLOR	135
6.1.	Oznaczanie chlorków w nieobecności materiału organicznego	135
7.	STOPIEŃ MIELENIA	138
7.1.	Oznaczanie stopnia mielenia – metoda sucha	138
7.2.	Oznaczanie stopnia mielenia miękkich naturalnych fosforanów	139

UWAGI OGÓLNE

Wyposażenie laboratoryjne

W opisach metod, ogólne wyposażenie laboratoryjne nie zostało szczegółowo zdefiniowane, poza podaniem wymiarów kolb i pipet. We wszystkich przypadkach aparatura laboratoryjna musi być dobrze wyczyszczona, szczególnie, gdy oznaczane są małe ilości pierwiastków.

Badania kontrolne

Przed analizami jest konieczne upewnienie się, że cała aparatura funkcjonuje poprawnie, i że technika analityczna jest prawidłowo stosowana, używając w miarę potrzeb związki chemiczne o znanym składzie (np. siarczany amonowe, fosforany monopotasowe itp.). Mimo wszystko, wyniki analizowanych nawozów mogą wskazywać błędny skład chemiczny, jeśli technika analityczna nie jest rygorystycznie przestrzegana. Z drugiej strony pewne liczby określeń są empiryczne i względne w odniesieniu do produktów o kompleksowym składzie chemicznym. Zaleca się, tam gdzie to możliwe, by laboratoria stosowały standardowe wzorce nawozów, o dobrze określonym składzie.

Metoda 1

PRZYGOTOWANIE PRÓBKI DO ANALIZY

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę przygotowania próbki do analizy, pobraną z próbki końcowej.

2. ZASADA

Przygotowanie próbki końcowej, otrzymanej przez laboratorium jest serią operacji, zwykle przesiewania, mielenia i mieszania, przeprowadzanych w taki sposób, że:

— jednej strony najmniejsza ilość odważona przewidziana zgodnie z metodą analizy jest reprezentatywną próbką laboratoryjną,

— drugiej strony, stopień rozdrobnienia nawozu nie może ulec zmianie w trakcie przygotowania do takiego stopnia, żeby znacznie wpływać na jego rozpuszczalność w różnych odczynnikach ekstrakcyjnych.

3. APARATURA

Rozdzielacz próbek (nieobowiązkowy).

Sita z otworami 0,2 i 0,5 mm.

250-ml kolby, korkowane.

Moździerz i tłuczek porcelanowe lub młynek.

4. WYBÓR TRAKTOWANIA

Uwagawstępna

Jeśli produkt jest odpowiedni, tylko reprezentatywna część próbki powinna być zatrzymana.

4.1. **Próbki końcowe niewymagające mielenia**

Azotan wapnia, azotan magnezu wapnia, azotan sodowy, azotan potasowy, cyjanamid wapniowy, siarczan amonu, azotany amonu o ponad 30 % azotu, mocznik, tomasyna, naturalne fosforany topione częściowo rozpuszczalne, strącany diuwodniony fosforan diwapniowy, prażone fosforany, fosforan glinowo-wapniowy, miękkie naturalne fosforany.

4.2. **Próbki końcowe, które muszą być podzielone, a część zmielona**

Są to produkty w odniesieniu, do których, niektóre oznaczenia są dokonywane bez wstępnego mielenia (stopień rozdrobnienia mielenia na przykład), a inne oznaczenia dokonywane po mieleniu. Obejmują one wszystkie związki nawozów, zawierających następujące fosforanowe składniki: tomasyna, fosforan glinowo-wapniowy, prażone fosforany, miękkie naturalne fosforany i naturalne fosforany topione częściowo rozpuszczalne. Należy podzielić próbkę końcową na dwie części, identyczne na ile to możliwe, stosując rozdzielacz próbek lub ćwiartowanie.

4.3. **Próbki końcowe w odniesieniu, do których wszystkie oznaczenia są prowadzone na mielonym produkcie**

Mielić należy tylko reprezentatywną część próbki. Dotyczy to wszystkich innych nawozów w wykazie, które nie są wymienione w pozycji. 4.1 i 4.2.

5. METODA

Część próbki końcowej, określona w pozycji. 4.2 i 4.3 jest szybko przesiewana przez sito o szczelinie 0,5 mm. Pozostałość jest mielona z grubsza aż do uzyskania produktu, w którym jest minimum drobnych cząstek, i następnie przesiewana. Mielenie należy prowadzić w warunkach takich, by substancja nie ogrzewała się znacząco. Operacja jest powtarzana tyle razy, ile jest to potrzebne, do momentu, gdy nie ma już pozostałości, i musi być wykonana tak szybko, jak to jest możliwe w celu zapobieżenia przyrostowi lub stratom składników (woda, amoniak). Całość produktów mielenia i przesiewania jest umieszczana w czystej kolbie, która może być zamykana.

Przed przeprowadzeniem jakiegokolwiek ważenia do analizy, cała próbka musi być gruntownie wymieszana.

6. SZCZEGÓLNE PRZYPADKI

a) **Nawozy zawierające mieszaninę kilku kategorii kryształów**

W tym przypadku, separacja zdarza się często. Dlatego absolutnie konieczne jest rozdrobnienie i przesianie próbki poprzez sito o szczelinach 0,200 mm. Przykład: mieszaniny fosforanu amonowego i azotanu potasowego. Zaleca się w przypadku takich produktów, mielenie całej próbki końcowej.

b) **Pozostałość, która jest trudna do zmielenia i nie zawiera substancji nawozów**

Zważyć pozostałość, i wziąć pod uwagę jej masę przy obliczaniu wyniku końcowego.

c) **Produkty rozkładające się przy ogrzewaniu**

Mielenie musi być przeprowadzone w taki sposób, by zapobiec jakiemukolwiek nagrzaniu. Zaleca się w takim przypadku użycie moździerza do mielenia. Przykłady: związki nawozów zawierających cyjanamid wapniowy i mocznik.

d) **Produkty, które są nadmiernie wilgotne i tworzą pastę podczas mielenia**

Dla zapewnienia homogeniczności, wybierane jest sito, które ma najmniejsze szczeliny, zdolne do przesiewania produktu rozdrobnienia z brył, ręką lub tłuczkiem. Występuje to w przypadku niektórych składników, które zawierają wodę krystaliczną.

Metody 2

AZOT

Metoda 2.1

OZNACZANIE AZOTU AMONIAKALNEGO

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania azotu amoniakalnego.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wszystkie nawozy azotowe, włączając nawozy wieloskładnikowe, w których azot występuje wyłącznie albo w postaci soli amonowych, albo soli amonowych wraz z azotanami.

Niniejsza procedura nie jest przeznaczona dla nawozów zawierających mocznik, cyjanamid lub inne organiczne związki azotowe.

3. ZASADA

Wypieranie amoniaku za pomocą nadmiaru wodorotlenku sodowego; destylacja; oznaczenie wydzielonego amoniaku w danej objętości standardowego kwasu siarkowego i miareczkowanie nadmiaru kwasu standardowym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego.

4. ODCZYNNIKI

Woda destylowana lub demineralizowana, wolna od dwutlenku węgla i wszystkich związków azotowych.

4.1. Rozcieńczony kwas solny: jedna objętość HCl (d = 1,18) plus jedna objętość wody.

4.2. Kwas siarkowy: 0,1 N

4.3. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolnego od węglanów: 0,1 N } dla wariantu a.

4.4. Kwas siarkowy: 0,2 N

4.5. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolnego od węglanów: 0,2 N } dla wariantu b (patrz Uwaga 2).

4.6. Kwas siarkowy: 0,5 N

4.7. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolnego od węglanów: 0,5 N } dla wariantu c (patrz Uwaga 2).

4.8. Roztwór wodorotlenku sodowego, około 30 % NaOH (d = 1,733), wolny od amoniaku.

4.9. Roztwory wskaźnikowe.

4.9.1. Mieszany wskaźnik.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0, 1 N i dopełnić wodą do jednego litra.

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

Zmieszać jedną objętość A z dwiema objętościami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.9.2. Roztwór wskaźnika czerwieni metylowej.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Dopełnić do 100 ml wodą i przefiltrować, jeśli trzeba. Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.10. Granulki przeciw burzliwemu wrzeniu, z pumeksu, przemyte w kwasie solnym i wyprażone.

4.11. Siarczan amonowy do analiz.

5. APARATURA

5.1. Aparat destylacyjny zawierający kolbę płaskodenną o odpowiedniej pojemności podłączony do skraplacza za pomocą głowicy przeciwbryzgowej.

Uwaga 1

Różne typy zatwierdzonego i zalecanego wyposażenia dla tego oznaczania, są reprodukowane z przedstawieniem szczegółów konstrukcji na rysunkach 1, 2, 3 i 4.

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

5.3. Kolba miarowa 500-ml.

5.4. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obrotów na minutę).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. METODA ANALIZY

7.1. **Przygotowanie roztworu**

Wykonać próbę rozpuszczalności w wodzie w temperaturze pokojowej w proporcji 2 % (wag.). Odważyć z dokładnością 0,001 g, zgodnie ze wskazówkami w tabeli 1, ilość 5 lub 7 lub 10 g przygotowanej próbki i umieścić w 500-ml kolbie miarowej. Zgodnie z wynikami próby rozpuszczalności, postępować w następujący sposób:

a) *Produkty całkowicie rozpuszczalne w wodzie*

Dodać do kolby ilość wody konieczną do rozpuszczenia próbki, wstrząsnąć i gdy całkowicie się rozpuści, dopełnić do objętości i dokładnie wymieszać.

b) *Produkty niecałkowicie rozpuszczalne w wodzie*

Dodać do kolby 50 ml wody i następnie 20 ml kwasu solnego (pozycja 4.1). Wstrząsnąć. Odstawić, nie ruszając, do ustania wydzielania się dwutlenku węgla. Dodać 400 ml wody i wstrząsać pół godziny na obrotowej wstrząsarce (pozycja 5.4). Dopełnić wodą do objętości, wymieszać i przefiltrować przez suchy filtr do suchego odbieralnika.

7.2. **Analiza roztworu**

Zgodnie z wybranym wariantem, umieścić w kolbie odbiorczej odmierzoną ilość standardowego kwasu siarkowego, jak wskazano w tabeli 1. Dodać odpowiednią ilość wybranego roztworu wskaźnikowego (pozycja. 4.9.1 lub 4.9.2) i, jeśli konieczne, wodę dla uzyskania objętości co najmniej 50 ml. Końcówka rury przedłużacza skraplacz musi być poniżej powierzchni roztworu.

Przenieść przy pomocy skalibrowanej pipety, zgodnie ze szczegółami przedstawionymi w tabeli, podwielokrotną część ([1]) klarownego roztworu do kolby destylacyjnej aparatu. Dodać wody w celu uzyskania całkowitej objętości około 350 ml i kilka ziarenek pumeksu w celu kontrolowania wrzenia.

Zestawić aparat destylacyjny starannie, by zapobiec jakimkolwiek stratom amoniaku, dodać do zawartości kolby destylacyjnej 10 ml stężonego roztworu wodorotlenku sodowego (pozycja 4.8) lub 20 ml odczynnika w przypadkach, gdy już użyto 20 ml kwasu solnego (pozycja 4.1) w celu rozpuszczenia próbki do badań. Stopniowo podgrzewać kolbę, aby zapobiec gwałtownemu wrzeniu. Gdy rozpocznie się wrzenie, destylować z szybkością około 100 ml w czasie od 10–15 minut; całkowita ilość destylatu musi być około 250 ml ([2]). Gdy, prawdopodobnie więcej amoniaku już się nie wydzieli, obniżyć kolbę odbiorczą tak, by końcówka przedłużacza skraplacza była ponad powierzchnią roztworu.

Sprawdzić późniejszy destylat za pomocą odpowiednich odczynników, by upewnić się, że amoniak jest całkowicie oddestylowany. Przemyć przedłużacz skraplacza małą ilością wody i miareczkować nadmiar kwasu standartowym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego, zaleconych dla przyjętego wariantu (patrz uwaga 2).

Uwaga 2

Można stosować roztwory standardowe o różnych stężeniach, do miareczkowania nadmiaru, pod warunkiem, że ich potrzebna ilość do miareczkowania, tak dalece jak to możliwe, nie przekracza 40–45 ml.

7.3. **Ślepa próba**

Wykonać ślepą próbę w tych samych warunkach i uwzględnić w obliczeniach końcowego wyniku.

7.4. **Próba kontrolna**

Przed przeprowadzeniem analiz, sprawdzić czy aparatura pracuje poprawnie i że zastosowano właściwą metodę, używając podwielokrotną część świeżo przygotowanego roztworu siarczanu amonowego (pozycja 4.11) zawierającego maksymalną ilość azotu zalecaną dla wybranego wariantu.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Wyrazić wynik analizy jako procent azotu amoniakalnego w nawozie przyjętym do analizy.

9. ZAŁĄCZNIKI

Jak wyspecyfikowano w uwadze 1 pozycja 5.1. „Aparatura”, rysunki 1, 2, 3 i 4 odnoszą się do cech konstrukcji różnych typów wyposażenia przewidzianego w niniejszym dokumencie.

([1]) Ilość azotu amoniakalnego zawarta w podwielokrotnej pobranej części, zgodnie z tabelą 1, winna wynosić około:
- 0,05 g dla wariantu a,
- 0,10 g dla wariantu b,
- 0,20 g dla wariantu c.

([2]) Skraplacz musi być tak wyregulowany, by zapewnić ciągły przepływ skroplin. Destylacja musi być ukończona w ciągu 30 do 40 minut.

Tabela 1

Oznaczanie azotu amoniakalnego i azotu amoniakalnego i azotanowego w nawozach

Tabela ważenia, rozcieńczania i obliczeń prowadzonych dla każdego wariantu metod a, b i c

Wariant a

Przybliżona maksymalna ilość azotu oddestylowanego: 50 mg.

Kwas siarkowy 0,1 N do umieszczenia w kolbie odbiorczej: 50 ml.

Miareczkowanie nadmiaru przez NaOH lub KOH 0,1 N.

Deklaracja (% N)	Naważka (g)	Rozcieńczenie (ml)	Roztwór próbki do destylacji (ml)	Wyrażenie wyniku [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

Wariant b

Przybliżona maksymalna ilość azotu oddestylowanego: 100 mg.

Kwas siarkowy 0,2 N do umieszczenia w kolbie odbiorczej: 50 ml.

Miareczkowanie nadmiaru przez NaOH lub KOH 0,2 N.

Deklaracja (% N)	Naważka (g)	Rozcieńczenie (ml)	Roztwór próbki do destylacji (ml)	Wyrażenie wyniku [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

Wariant c

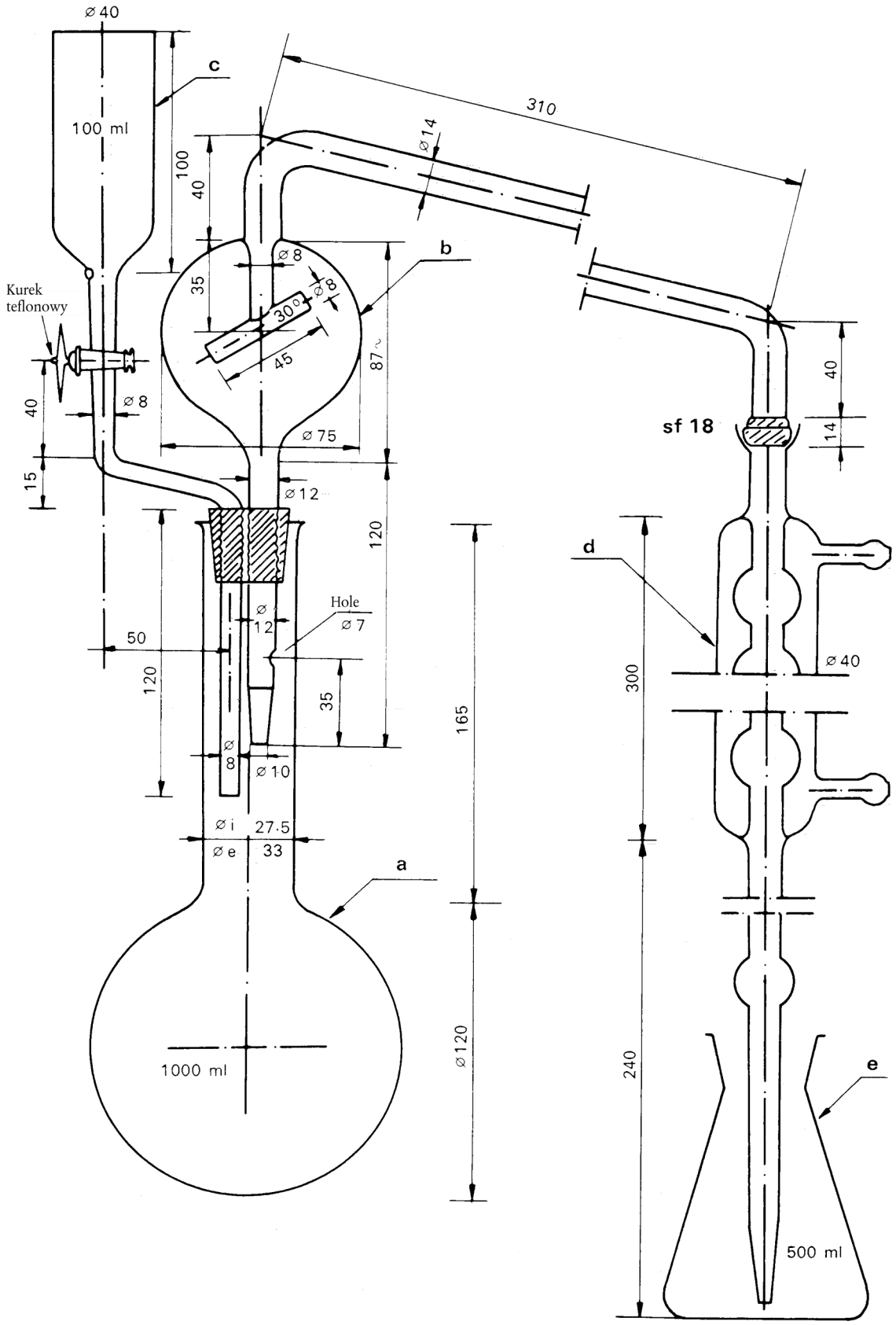
Przybliżona maksymalna ilość azotu oddestylowanego: 200 mg.

Kwas siarkowy 0,5 N do umieszczenia w kolbie odbiorczej: 35 ml.

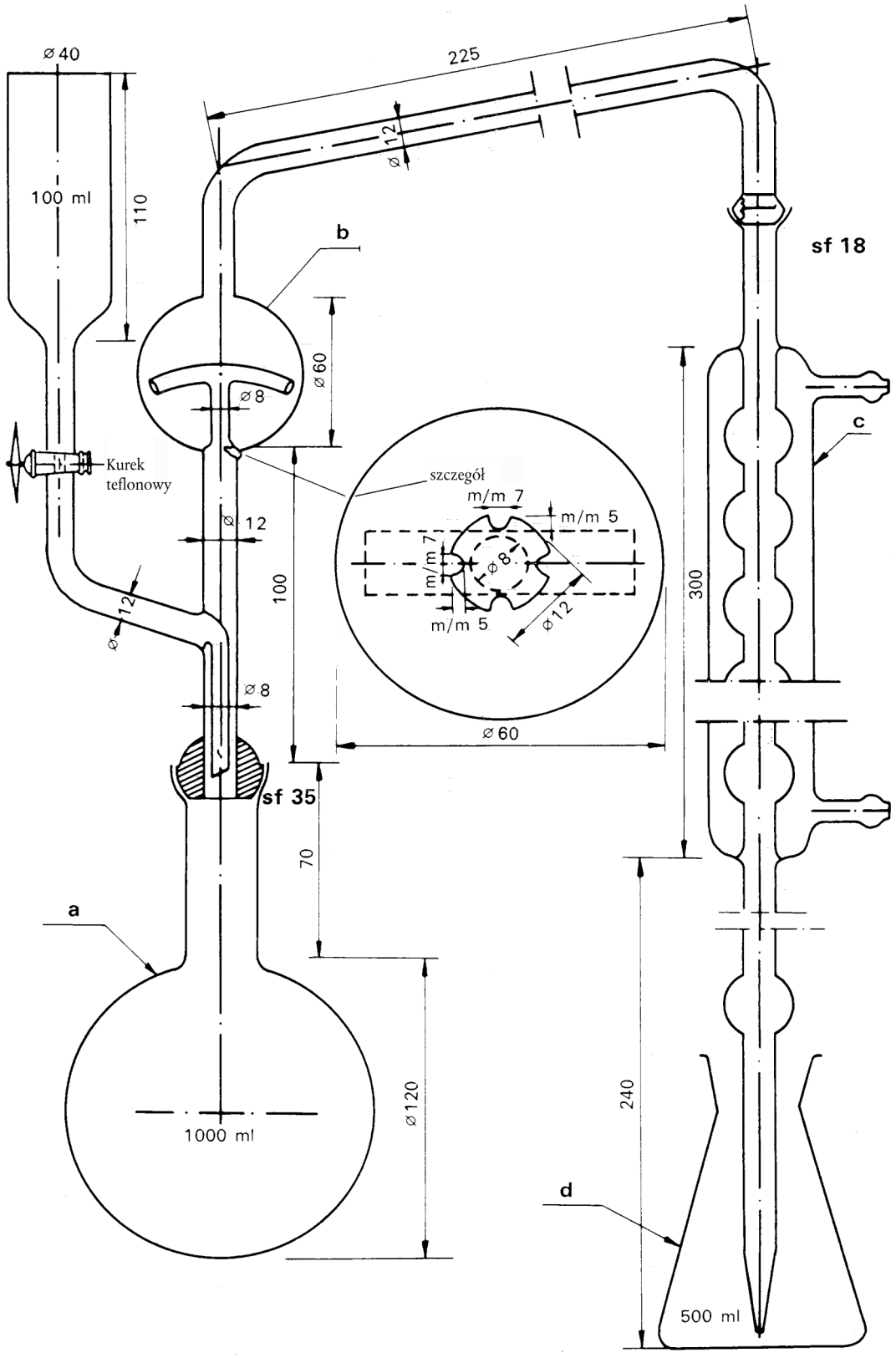
Miareczkowanie nadmiaru przez NaOH lub KOH 0,5 N.

Deklaracja (% N)	Naważka (g)	Rozcieńczenie (ml)	Roztwór próbki do destylacji (ml)	Wyrażenie wyniku [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

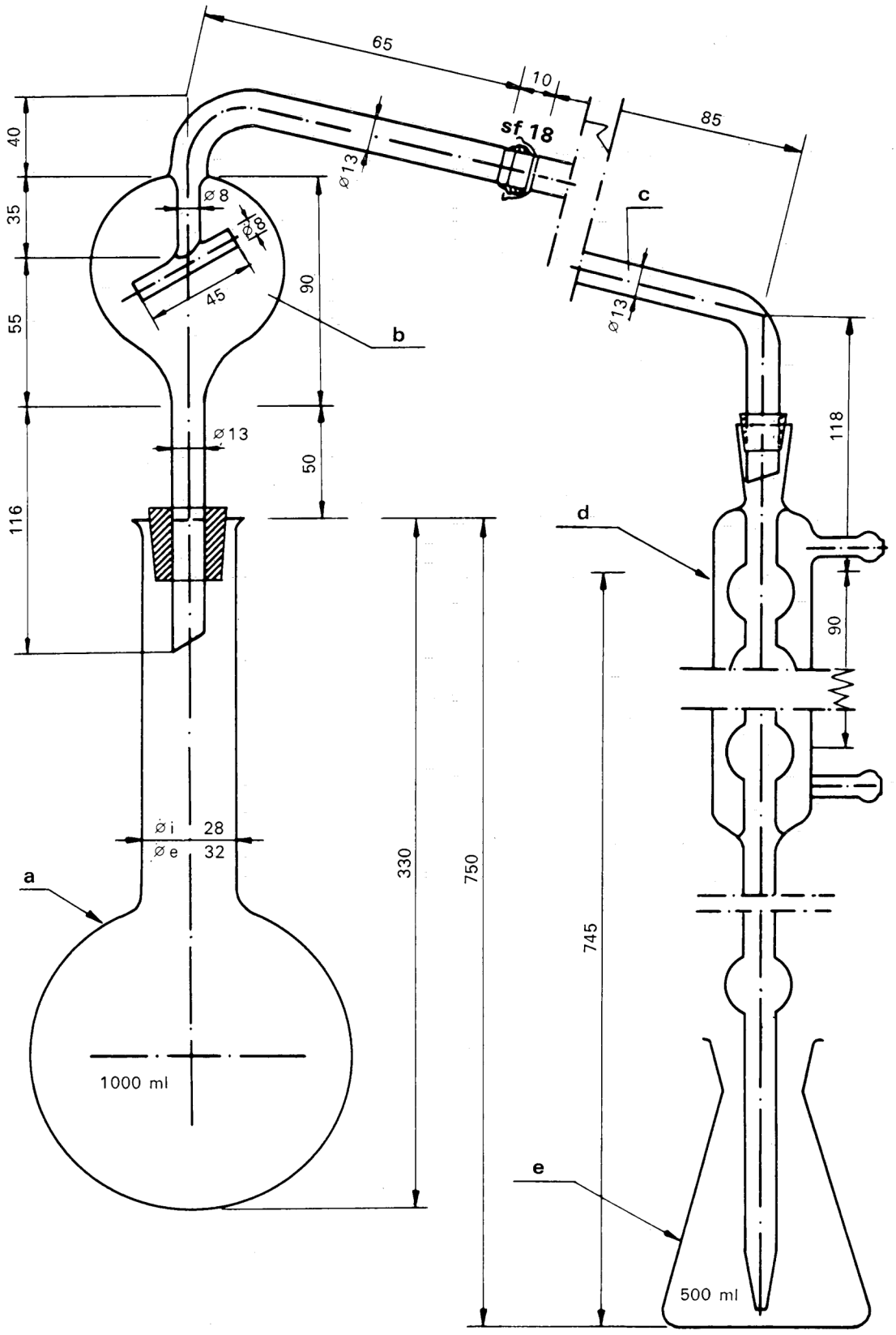
[1] Odnosi się do wzoru na wyrażenie wyniku:
50 lub 35 = mililitry standartowego roztworu kwasu siarkowego umieszczonego w kolbie odbiorczej;
A = mililitry sodowego lub potasowego wodorotlenku używanego w miareczkowaniu nadmiaru;
F = wskaźnik obejmujący naważkę, rozcieńczenie, podwielokrotność roztworu próbki do destylacji i równoważnik miareczkowania.


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

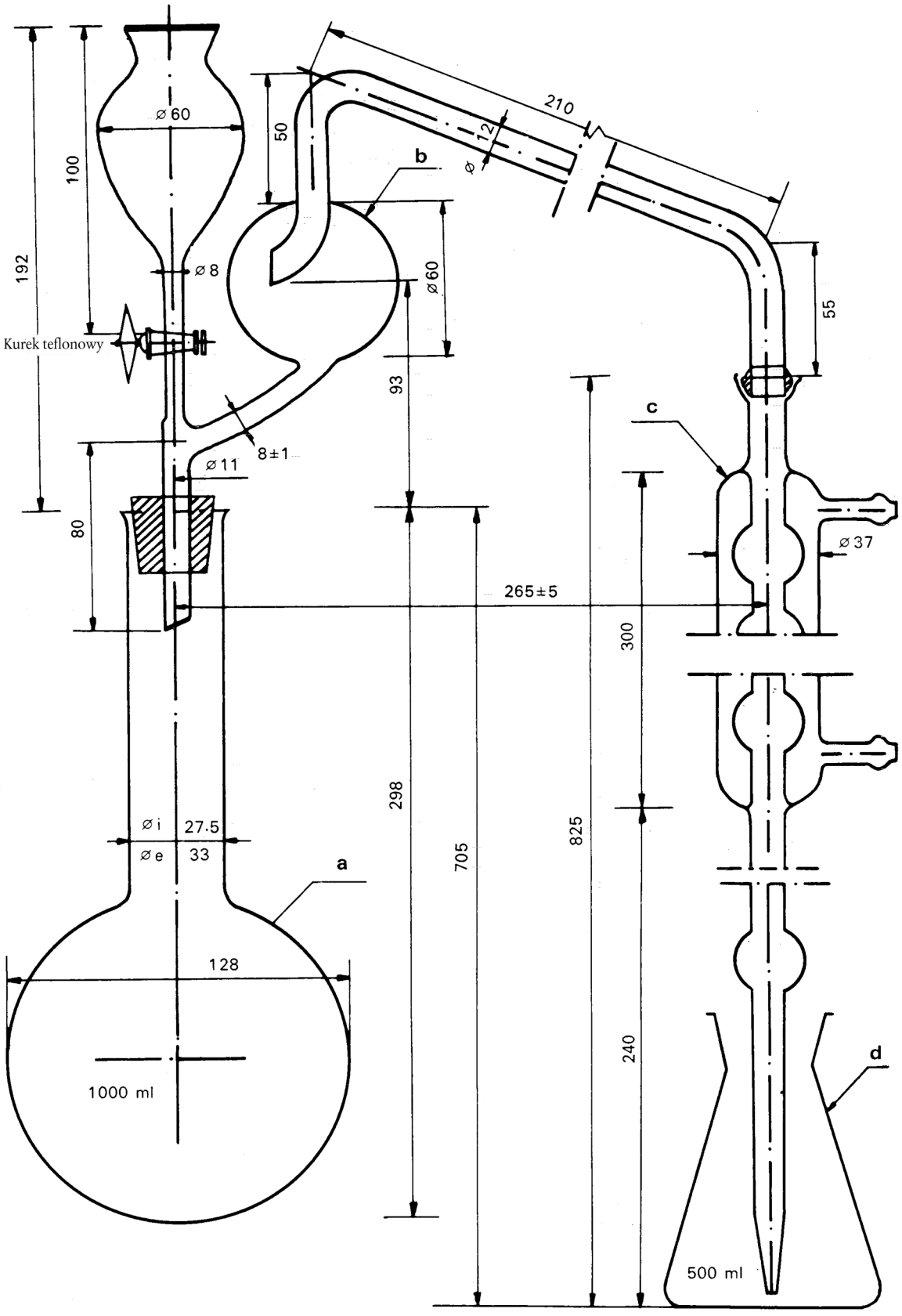
Rysunek 1


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

Rysunek 2


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

Rysunek 3


ø 60
100
192
ø 8
Kurek teflonowy
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

Rysunek 4

Legenda do rysunków 1, 2, 3 i 4

Rysunek 1

a) Kolba kulista o długiej szyjce, o pojemności 1 000 ml.

b) Rura destylacyjna z głowicą przeciwrozbryzgową, podłączona do skraplacza za pomocą sferycznego łącznika (nr 18) (sferyczny łącznik dla podłączenia do skraplacza może być zastąpiony przez odpowiednie gumowe połączenia).

c) Wkraplacz z teflonowym kurkiem dla dodawania wodorotlenku sodowego (kurek może być zastąpiony przez gumowe połączenie z zaciskiem).

d) Skraplacz z sześciokrotnym rozszerzeniem kulistym ze sferycznym łącznikiem (nr 18) na wejściu, i podłączony na wyjściu do szklanej rury przedłużacza poprzez mały gumowy łącznik (jeśli połączenie z rurą destylacyjną jest wykonane z gumowej rurki, sferyczny łącznik może być zastąpiony przez odpowiednią gumową zatyczkę).

e) Kolba 500-ml do zbierania destylatu.

Wyposażenie jest wykonane ze szkła borokrzemianowego.

Rysunek 2

a) Kolba kulista o krótkiej szyjce o pojemności 1 000 ml ze sferycznym łącznikiem (nr 35).

b) Rura destylacyjna z głowicą przeciwrozbryzgową, wyposażona w sferyczny łącznik (nr 35) na wejściu i sferyczny łącznik (nr 18) na wyjściu, połączony z boku do wkraplacza z teflonowym kurkiem dla dodawania wodorotlenku sodowego.

c) Skraplacz z sześciokrotnym rozszerzeniem kulistym ze sferycznym łącznikiem (nr 18) na wejściu i podłączony na wyjściu do szklanej rury przedłużacza poprzez mały gumowy łącznik.

d) Kolba 500-ml do zbierania destylatu.

Wyposażenie jest wykonane ze szkła borokrzemianowego.

Rysunek 3

a) Kolba kulista z długą szyjką o pojemności 750 lub 1 000 ml z dzwonowym rozszerzeniem.

b) Rura destylacyjna z głowicą przeciwrozbryzgową, wyposażona w sferyczny łącznik (nr 18) na wyjściu.

c) Kolanko ze sferycznym łącznikiem (nr 18) na wejściu, i stożkowy łapacz kropel (połączenie z rurą destylacyjną może być wykonane gumową rurką zamiast sferycznego łącznika).

d) Skraplacz z sześciokrotnym rozszerzeniem kulistym połączony na wejściu do szklanej rury przedłużacza poprzez mały gumowy łącznik.

e) Kolba 500-ml do zbierania destylatu.

Wyposażenie jest wykonane ze szkła borokrzemianowego.

Rysunek 4

a) Kolba kulista z długą szyjką o pojemności 1 000 ml z dzwonowym rozszerzeniem.

b) Rura destylacyjna z głowicą przeciwrozbryzgową i sferycznym łącznikiem (nr 18) na wyjściu, połączony z boku do wkraplacza z teflonowym kurkiem dla dodawania wodorotlenku sodowego (sferyczny łącznik może być zastąpiony przez odpowiednią gumową zatyczkę; kurek może być zastąpiony przez gumowe połączenie z zaciskiem).

c) Skraplacz z sześciokrotnym rozszerzeniem kulistym ze sferycznym łącznikiem (nr 18) na wejściu, i podłączony na wyjściu, poprzez gumowe połączenie do szklanej rury przedłużacza (jeśli połączenie z rurą destylacyjną jest wykonane z gumowej rurki, sferyczny łącznik może być zastąpiony przez odpowiednią gumową zatyczkę).

d) Kolba 500-ml do zbierania destylatu.

Wyposażenie jest wykonane ze szkła borokrzemianowego.

Metody 2.2

OZNACZANIE AZOTU AZOTANOWEGO I AMONIAKALNEGO

Metoda 2.2.1

OZNACZANIE AZOTU AZOTANOWEGO I AMONIAKALNEGO ZGODNIE Z METODĄ ULSCHA

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania azotu azotanowego i amoniakalnego poprzez redukcję zgodnie z metodą Ulscha.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wszystkie azotowe nawozy, włączając wieloskładnikowe nawozy, w których azot występuje wyłącznie w postaci azotanów lub w postaci amoniakalnej i azotanowej.

3. ZASADA

Redukcja azotanów i azotynów do amoniaku za pomocą metalicznego żelaza w środowisku kwaśnym i wypieranie amoniaku tak utworzonego poprzez dodanie nadmiaru wodorotlenku sodowego; destylacja; oznaczenie wydzielonego amoniaku w danej objętości standardowego kwasu siarkowego i miareczkowanie nadmiaru kwasu wzorcowym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda, wolna od dwutlenku węgla i wszystkich związków azotowych.

4.1. Rozcieńczony kwas solny: jedna objętość HCl (d = 1, 18) plus jedna objętość wody.

4.2. Kwas siarkowy: 0,1 N.

4.3. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,1 N.

4.4. Roztwór kwasu siarkowego, około 30 % H_2SO_4 (wag.), wolny od amoniaku.

4.5. Sproszkowane żelazo zredukowane w wodorze (zalecana ilość żelaza musi być zdolna zredukować co najmniej 0,05 g azotu azotanowego).

4.6. Roztwór wodorotlenku sodowego, około 30 % NaOH (d = 1,33), wolny od amoniaku.

4.7. Roztwory wskaźnikowe.

4.7.1. Mieszany wskaźnik.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0, 1 N i dopełnić wodą do jednego litra.

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

Zmieszać jedną objętość A z dwiema objętościami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.7.2. Roztwór wskaźnika czerwieni metylowej.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Dopełnić do 100 ml wodą i przefiltrować, jeśli trzeba.

Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.8 Granulki przeciw burzliwemu wrzeniu, z pumeksu, przemyte w kwasie solnym i wyprażone.

4.9. Azotan sodu do analiz.

5. APARATURA

Patrz metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amoniakalnego".

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1 „Przygotowanie próbki".

7. Metoda analizy.

7.1. **Przygotowanie roztworu**

Patrz metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amoniakalnego".

7.2. **Procedura**

Umieścić w kolbie odbiorczej dokładnie odmierzoną ilość wzorcowego kwasu siarkowego, jak wskazano w tabeli 1 metody 2.1 (wariant a) i dodać odpowiednią ilość roztworu wskaźnikowego, określonego w pozycji. 4.7.1 lub 4.7.2. Końcówka rury przedłużacza skraplacza musi być poniżej powierzchni roztworu standardowego kwasu w kolbie odbiorczej.

Przenieść przy pomocy skalibrowanej pipety, jak przedstawiono w tabeli 1 metody 2.1 (wariant a), podwielokrotną część klarownego roztworu do kolby destylacyjnej aparatu. Dodać 350 ml wody, 20 ml 30 % roztworu kwasu siarkowego (pozycja 4.4) zamieszać, i dodać 5 g zredukowanego żelaza (pozycja 4.5). Przemyć szyjkę kolby kilkoma mililitrami wody i umieścić w szyjce kolby, mały lejek o długiej nóżce. Ogrzać we wrzącej wodzie przez godzinę, a następnie przemyć nóżkę lejka kilkoma mililitrami wody.

Zachowując ostrożność, by zapobiec jakimkolwiek stratom amoniaku, dodać do zawartości kolby destylacyjnej 50 ml stężonego roztworu wodorotlenku sodowego (pozycja 4.6) lub, w przypadkach gdy użyto 20 ml kwasu solnego (1 + 1) (pozycja 4.1) do rozpuszczenia próbki, 60 ml stężonego roztworu wodorotlenku sodowego (pozycja 4.6). Złożyć aparat destylacyjny. Destylować amoniak zgodnie z procedurą opisaną w metodzie 2.1.

7.3. **Ślepa próba**

Wykonać ślepą próbę (z pominięciem próbki) w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.4. **Próba kontrolna**

Przed przeprowadzeniem analiz, sprawdzić czy aparatura pracuje poprawnie i że zastosowano właściwą metodę, używając podwielokrotną część świeżo przygotowanego roztworu azotanu sodowego (pozycja 4.9) zawierającego 0,045–050 g azotu.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Wyrazić wynik analizy jako procent azotu azotanowego lub łącznie amoniakalnego i azotanowego azotu w nawozie przyjętym do analizy.

Metoda 2.2.2

OZNACZANIE AZOTU AZOTANOWEGO I AMONIAKALNEGO ZGODNIE Z METODĄ ARNDA

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania azotu azotanowego i amoniakalnego poprzez redukcję zgodnie z metodą Arnda (modyfikowaną dla każdego z wariantów a, b i c).

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Patrz metoda 2.2.1.

3. ZASADA

Redukcja azotanów i azotynów do amoniaku w neutralnym roztworze wodnym za pomocą stopu metalu złożonego z 60 % Cu i 40 % Mg (stop Arnda) w obecności chlorku magnezu.

Destylacja amoniaku i oznaczenie wydzielonego amoniaku w znanej objętości wzorcowego kwasu siarkowego. Miareczkowanie nadmiaru kwasu wzorcowym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda, wolna od dwutlenku węgla I wszystkich związków azotowych.

4.1. Rozcieńczony kwas solny: jedna objętość HCl (d = 1, 18) plus jedna objętość wody.

4.2. Kwas siarkowy: 0,1 N

4.3. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolnego od węglanów: 0,1 N } dla wariantu a.

4.4. Kwas siarkowy: 0,2 N

4.5. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolnego od węglanów: 0,2 N } dla wariantu b (patrz uwaga 2, metoda 2.1).

4.6. Kwas siarkowy: 0,5 N

4.7. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolnego od węglanów: 0,5 N } dla wariantu c (patrz uwaga 2, Metoda 2.1).

4.8. Roztwór wodorotlenku sodowego: w przybliżeniu 2 N.

4.9. Stop Arnda do analizy: sproszkowany tak by przeszedł przez sito ze szczelinami mniejszymi niż 1 mm kwadratowy.

4.10. 20 % roztwór chlorku magnezu.

Rozpuścić 200 g chlorku magnezowego ($MgCl_2$ $6H_2O$) w około 600–700 ml wody w jednolitrowej płaskodennej kolbie. Dla zapobieżenia pienieniu dodać 15 g siarczanu magnezu ($MgSO_4$ $7H_2O$).

Po rozpuszczeniu się dodać 2 g tlenku magnezu i kilka granulek pumeksu przeciw burzliwemu wrzeniu, zatężyć zawiesinę poprzez gotowanie do 200 ml, do momentu odpędzenia jakichkolwiek śladów amoniaku z odczynników. Schłodzić, dopełnić objętość do jednego litra i przefiltrować.

4.11. Roztwory wskaźnikowe.

4.11.1. Wskaźnik mieszany.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0,1 N i dopełnić wodą do jednego litra.

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

Zmieszać jedną część A z dwiema częściami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.11.2. Roztwór wskaźnika czerwieni metylowej.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Dopełnić do 100 ml woda i przefiltrować, jeśli trzeba. Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.11.3. Roztwór wskaźnika czerwień Kongo.

Rozpuścić 3 g czerwieni Kongo w jednym litrze gorącej wody i przefiltrować, jeśli konieczne po ostudzeniu. Niniejszy wskaźnik stosuje się zamiast dwóch opisanych powyżej, w neutralizacji ekstraktu kwasowego przed destylacją, stosując 0,5 ml na 100 ml cieczy do neutralizacji.

4.12. Granulki pumeksowe przeciw burzliwemu wrzeniu, przemyte kwasem solnym i wyprażone.

4.13. Azotan sodowy do analizy.

5. APARATURA

Patrz metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amoniakalnego".

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. METODA ANALIZY

7.1. **Przygotowanie roztworu do analizy.**

Patrz metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amoniakalnego".

7.2. **Analiza roztworu**

Zgodnie z wybranym wariantem, umieścić w kolbie odbiorczej dokładnie odmierzoną ilość wzorcowego kwasu siarkowego, jak wskazano w tabeli 1 metody 2.1. Dodać odpowiednią ilość wybranego roztworu wskaźnikowego (pozycja. 4.11.1 lub 4.11.2). i na końcu wystarczającą ilość wody do uzyskania objętości co najmniej 50 ml. Końcówka rury przedłużacza skraplacz musi być poniżej powierzchni roztworu wzorcowego kwasu w kolbie odbiorczej.

Pobrać przy pomocy skalibrowanej pipety, zgodnie z tabelą 1, podwielokrotną część klarownego roztworu i umieścić w kolbie destylacyjnej aparatu.

Dodać wystarczającą ilość wody do uzyskania objętości całkowitej około 350 ml (patrz uwaga 1), 10 g stopu Arnda (pozycja 4.9), 50 ml roztworu chlorku magnezowego (pozycja 4.10) i kilka kawałków pumeksu (pozycja 4.12). Szybko podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego. Ogrzewać delikatnie przez około 30 minut. Następnie zwiększyć grzanie do destylacji amoniaku. Kontynuować destylację przez około godzinę. Po tym czasie pozostałość w kolbie powinna mieć konsystencję syropu. Po zakończeniu destylacji zmiareczkować ilość nadmiarowego kwasu w kolbie odbiorczej zgodnie z procedurą metody 2.1.

Uwaga 1

Kiedy roztwór próbki jest kwaśny (po dodaniu 20 ml HCl (1 + 1) (pozycja 4.1) do rozpuszczenia próbki) podwielokrotna część wzięta do analizy jest neutralizowana w następujący sposób: do kolby destylacyjnej zawierającej pobraną podwielokrotną część dodać około 250 ml wody, niezbędną ilość jednego ze wskaźników (pozycja. 4.11.1, 4.11.2, 4.11.3) i starannie wytrząsnąć.

Neutralizować 2 N roztworem wodorotlenku sodowego (pozycja 4.8) i zakwasić ponownie kroplą kwasu solnego (1 + 1) (pozycja 4.1). Następnie postępować jak wskazano w pozycji 7.2 (druga linia).

7.3. **Ślepa próba**

Wykonać ślepą próbę w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.4. **Próba kontrolna**

Przed przeprowadzeniem analiz, sprawdzić czy aparatura pracuje poprawnie i że zastosowano właściwą metodę, używając świeżo przygotowanego roztworu azotanu sodowego (pozycja 4.13) zawierającego 0,050–0,150 g azotu azotanowego w zależności od wybranego wariantu.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Patrz metoda 2.2.1.

Metoda 2.2.3

OZNACZANIE AZOTU AZOTANOWEGO I AMONIAKALNEGO ZGODNIE Z METODĄ DEVARDA

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania azotu azotanowego i amoniakalnego poprzez redukcję zgodnie z metodą Devarda (modyfikowaną dla każdego z wariantów a, b i c).

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Patrz metoda 2.2.1.

3. ZASADA

Redukcja azotanów i azotynów do amoniaku w silnie alkalicznym roztworze wodnym za pomocą stopu metalu złożonego z 45 % Al, 5 % Zn i 50 % Cu (stop Devarda). Destylacja amoniaku i oznaczenie wydzielonego amoniaku w znanej objętości wzorcowego kwasu siarkowego. Miareczkowanie nadmiaru kwasu wzorcowym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda, wolna od dwutlenku węgla i wszystkich związków azotowych.

4.1. Rozcieńczony kwas solny: jedna objętość HCl (d = 1, 18) plus jedna objętość wody.

4.2. Kwas siarkowy: 0,1 N

4.3 Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,1 N } dla wariantu a.

4.4. Kwas siarkowy: 0,2 N

4.5. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,2 N } dla wariantu b (patrz uwaga 2, metoda 2.1).

4.6. Kwas siarkowy: 0,5 N

4.7. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,5 N } dla wariantu c (patrz uwaga 2, metoda 2.1).

4.8. Stop Devarda do analiz.

Sproszkowany tak, że 90–100 % przechodzi przez sito o szczelinach mniejszych niż 0,25 mm kwadratowego, 50–75 % przechodzi przez sito o szczelinach mniejszych niż 0,075 mm kwadratowego.

Zalecane są opakowania butelkowe zawierające maksimum 100 g.

4.9. Roztwór wodorotlenku sodowego, około 30 % NaOH (d = 1,33), wolny od amoniaku.

4.10. Roztwory wskaźników.

4.10.1. Wskaźnik mieszany.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0, 1 N i dopełnić wodą do jednego litra.

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

Zmieszać jedną część A z dwiema częściami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.10.2. Wskaźnik czerwień metylowa.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Dopełnić do 100 ml woda i przefiltrować, jeśli trzeba.

Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.11. Etanol, 95–96 %.

4.12. Azotan sodowy do analiz.

5. APARATURA

Patrz metoda 2.1.

5.1. Aparat destylacyjny składający się z kulistej kolby o odpowiedniej objętości, podłączonej do skraplacza rurą destylacyjną z głowicą przeciwrozbryzgową, wyposażoną dodatkowo w łapacz pęcherzyków na kolbie odbiorczej dla zapobieżenia jakimkolwiek stratom amoniaku.

Typ aparatu zatwierdzonego dla niniejszego oznaczenia, jest reprodukowany, z pokazaniem wszystkich szczegółów konstrukcyjnych, na rysunku 5.

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

5.3. Kolba miarowa 500-ml.

5.4. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obrotów na minutę).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Przygotowanie roztworu do analizy**

Patrz metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amoniakalnego”.

7.2. **Analiza roztworu**

Ilość azotu azotanowego obecnego w podwielokrotności roztworu nie może przekraczać maksymalnej ilości wyrażonej w tabeli 1.

Zgodnie z wybranym wariantem, umieścić w kolbie odbiorczej dokładnie odmierzoną ilość standartowego kwasu siarkowego jak wskazano w tabeli 1. Dodać odpowiednie ilości wybranego roztworu wskaźnika (pozycja 4.10.1 lub 4.10.2) i na końcu, wystarczającą ilość wody do uzyskania objętości 50 ml. Końcówka rury przedłużacza skraplacza musi być poniżej powierzchni roztworu. Napełnić łapacz pęcherzyków wodą destylowaną.

Używając precyzyjnej pipety, pobrać podwielokrotną część, jak wskazano w tabeli 1 metody 2.1.Umieścić ją w kolbie destylacyjnej.

Dodać dostateczną ilość wody do kolby destylacyjnej do uzyskania objętości 250–300 ml, 5 ml etanolu (pozycja 4.11) i 4 g stopu Devarda (pozycja 4.8). (patrz uwaga 2).

Podejmując niezbędne środki ostrożności by zapobiec stratom amoniaku, dodać do kolby około 30 ml roztworu 30 % wodorotlenku sodowego (pozycja 4.9) i na końcu, w przypadku kwasowego rozpuszczania próbki, dodatkową ilość wystarczającą do zneutralizowania ilości kwasu solnego (pozycja 4.1), obecnego w podwielokrotnej części pobranej do analizy. Podłączyć kolbę destylacyjną do aparatury, zapewniając szczelność połączeń. Ostrożnie wstrząsnąć kolbę dla wymieszania zawartości.

Podgrzewać delikatnie, tak by uwalnianie wodoru znacznie się zmniejszało w ciągu około pół godziny, a roztwór zaczął wrzeć. Kontynuować destylację, tak zwiększając podgrzewanie, by co najmniej 200 ml cieczy destylowało w ciągu około 30 minut (nie przedłużać destylacji do ponad 45 minut).

Po zakończeniu destylacji, rozłączyć kolbę odbiorczą od aparatury, starannie przemyć rurę przedłużacza i łapacz pęcherzyków, załączając popłuczyny do kolby do miareczkowania. Miareczkować nadmiar kwasu zgodnie z procedurą w metodzie 2.1.

Uwaga 2

W obecności soli wapnia, takich jak azotan wapnia i azotan wapniowo-amonowy, jest konieczne dodanie przed destylacją na każdy gram próbki obecnej w podwielokrotnej części, 0,700 g fosforanu sodowego (Na_2HPO_4 $2H_2O$) w celu zapobieżenia tworzeniu się $Ca(OH)_2$.

7.3. **Ślepa próba**

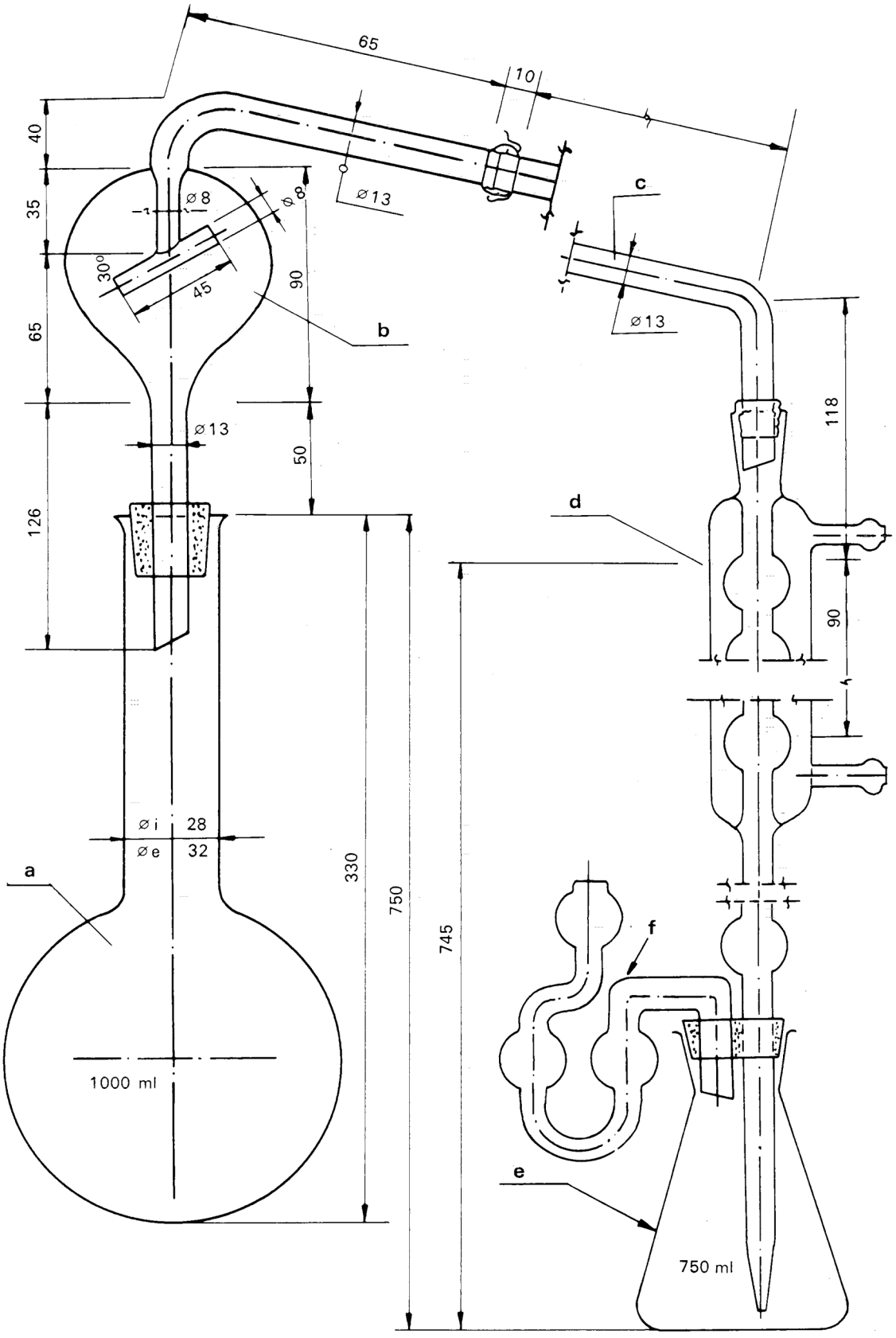
Wykonać ślepą próbę w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.4. **Próba kontrolna**

Przed przeprowadzeniem analiz, sprawdzić czy aparatura pracuje poprawnie i że zastosowano właściwą metodę, używając świeżo przygotowanego roztworu azotanu sodowego (pozycja 4.12) zawierającego 0,050–0,150g azotu azotanowego w zależności od wybranego wariantu.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Patrz metoda 2.2.1.


65
10
40
35
65
126
ø8
ø8
30°
45
90
ø13
b
ø13
50
c
ø13
118
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
1000 ml
f
e
750 ml

Rysunek 5

Legenda do rysunku 5

a) Kolba kulista z długą szyjką 750-ml (1 000 ml) z dzwonowym rozszerzeniem.

b) Rura destylacyjna z głowicą przeciwrozbryzgową i sferycznym łącznikiem nr 18 na wyjściu.

c) Łącznik rurowy ze sferycznym łącznikiem nr 18 na wejściu, i stożkowym łapaczem kropel na wyjściu (zamiast sferycznego łącznika można użyć odpowiedniego połączenia gumowego).

d) Skraplacz z sześciokrotnym rozszerzeniem kulistym i szklaną rurą przedłużacza montowana na gumowej zatyczce trzymającej łapacz pęcherzyków.

e) Kolba odbiorcza 750-ml.

f) Łapacz pęcherzyków zapobiegający stratom amoniaku.

Wyposażenie jest wykonane ze szkła borokrzemianowego.

Metoda 2.3

OZNACZANIE AZOTU OGÓLNEGO

Metoda 2.3.1

OZNACZANIE AZOTU OGÓLNEGO W CYJANAMIDZIE WAPNIOWYM BEZAZOTANOWYM

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania azotu ogólnego w bezazotanowym cyjanamidzie wapniowym.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wyłącznie do cyjanamidu wapniowego (bezazotanowego).

3. ZASADA

Po roztwarzaniu Kjeldahl'a, utworzony azot amoniakalny jest wypierany przez wodorotlenek sodowy, zbierany i oznaczany we wzorcowym roztworze kwasu siarkowego.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda, wolna od dwutlenku węgla i wszystkich związków azotowych.

4.1. Rozcieńczony kwas siarkowy (d = 1,54): jedna objętość kwasu siarkowego (d = 1,84) plus jedna objętość wody.

4.2. Siarczan potasu do analizy.

4.3. Tlenek miedzi (CuO): 0,3–0,4 g dla każdego oznaczenia lub równoważna ilość siarczanu miedziowego pięciowodnego, 0,95–1,25 g dla każdego oznaczenia.

4.4. Roztwór wodorotlenku sodowego, około 30 % NaOH (d = 1,33), wolny od amoniaku.

4.5. Kwas siarkowy: 0,1 N

4.6. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego; wolny od węglanów: 0,1 N } dla wariantu a (patrz metoda 2.1).

4.7. Kwas siarkowy: 0,2 N

4.8. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego; wolny od węglanów: 0,2 N } dla wariantu b (patrz uwaga 2, metoda 2.1).

4.9. Kwas siarkowy: 0,5 N

4.10. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego; wolny od węglanów: 0,5 N } dla wariantu c (patrz uwaga 2, metoda 2.1).

4.11. Roztwory wskaźnikowe.

4.11.1. Wskaźnik mieszany.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0,1 N i dopełnić wodą do jednego litra.

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

Zmieszać jedną objętość A z dwiema objętościami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.11.2. Wskaźnik czerwień metylowa.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Dopełnić do 100 ml woda i przefiltrować, jeśli trzeba. Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.12. Granulki przeciw burzliwemu wrzeniu, z pumeksu, przemyte w kwasie solnym i wyprażone.

4.13. Tiocyjanian potasu do analizy.

5. APARATURA

5.1. Aparat destylacyjny, patrz metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amoniakalnego".

5.2. Kolba Kjeldahl'a o długiej szyjce, odpowiedniej pojemności.

5.3. Pipety 50, 100 i 200 ml.

5.4. Kolba miarowa 250-ml.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Przygotowanie roztworu**

Odważyć, z dokładnością 0,001 g, 1 gram próbki i umieścić w kolbie Kjeldahl'a. Dodać 50 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego (pozycja 4.1), 10–15 g siarczanu potasu (pozycja 4.2) i zalecany katalizator (pozycja 4.3). Ogrzewać powoli do odseparowania wody, gotować delikatnie dwie godziny, pozwolić ostygnąć i rozcieńczyć 100–150 ml wody. Ochłodzić ponownie, przenieść ilościowo zawiesinę do kolby miarowej 250 ml, dopełnić wodą, wstrząsnąć, i przefiltrować przez suchy filtr do suchej kolby.

7.2. **Analiza roztworu**

Przenieść pipetą, zgodnie z wybranym wariantem (patrz metoda 2.1), 50, 100 lub 200 ml tak otrzymanego roztworu i destylować amoniak jak opisano w metodzie 2.1, dodając dostateczną ilość roztworu NaOH (pozycja 4.4) dla zapewnienia znacznego nadmiaru.

7.3. **Ślepa próba**

Wykonać ślepą próbę (z pominięciem próbki) w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.4. **Próba kontrolna**

Przed przeprowadzeniem analiz, sprawdzić czy aparatura pracuje poprawnie i że zastosowano właściwą metodę, używając podwielokrotną część wzorcowego roztworu tiocyjanianu potasowego (pozycja 4.13), o stężeniu zbliżonym do stężenia azotu w próbce.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Wyrazić wynik jako procent azotu (N) zawarty w nawozie pobranym do analizy.

Wariant a: % N = (50 – A) × 0,7.

Wariant b: % N = (50 – A) × 0,7.

Wariant c: % N = (35 – A) × 0,875.

Metoda 2.3.2

OZNACZANIE AZOTU OGÓLNEGO W CYJANAMIDZIE WAPNIOWYM ZAWIERAJĄCYM AZOTANY

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania azotu ogólnego w cyjanamidzie wapniowym.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Metoda jest przeznaczona dla cyjanamidu wapniowego zawierającego azotany.

3. ZASADA

Proste zastosowanie metody Kjeldahl'a do cyjanamidu wapniowego zawierającego azotany nie może być stosowane. Z tego powodu azot azotanowy redukuje się do amoniaku metalicznym żelazem i chlorkiem cyny przed roztwarzaniem Kjeldahl'a.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda, wolna od dwutlenku węgla i wszystkich związków azotowych.

4.1. Kwas siarkowy (d = 1,84).

4.2. Sproszkowane żelazo zredukowane w wodorze.

4.3. Siarczan potasu, drobno sproszkowany do analizy.

4.4.	Roztwór wzorcowy kwasu siarkowego: 0,1 N	dla wariantu a (patrz metoda 2.1).
4.5.	Wzorcowy roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,1 N	
4.6.	Roztwór wzorcowy kwasu siarkowego: 0,2 N	dla wariantu b (patrz uwaga 2, metoda 2.1).
4.7.	Wzorcowy roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,2 N	
4.8.	Roztwór wzorcowy kwasu siarkowego: 0,5 N	Dla wariantu c (patrz uwaga 2, metoda 2.1).
4.9.	Wzorcowy roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,5 N	

4.10. Roztwory wskaźników.

4.10.1. Wskaźnik mieszany.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0, 1 N i dopełnić wodą do jednego litra.

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

Zmieszać jedną część A z dwiema częściami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.10.2. Wskaźnik czerwień metylowa.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95% etanolu. Dopełnić do 100 ml woda i przefiltrować, jeśli trzeba. Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.11. Roztwór chlorku cyny.

Rozpuścić 120 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w 400 ml stężonego kwasu solnego (d = 1,18) i dopełnić do jednego litra wodą. Roztwór musi być całkowicie klarowny i przygotowany bezpośrednio przed użyciem. Podstawą jest sprawdzenie siły redukującej chlorku cyny.

Uwaga

Rozpuścić 0,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w 2 ml stężonego kwasu solnego (d = 1,18) i dopełnić wodą do 50 ml. Następnie dodać 5 g soli Rochelle (winian sodowo-potasowy) i wystarczającą ilość diwęglanu sodowego do analizy, do roztworu do pojawienia się alkalicznej reakcji pokazywanej przez sprawdzenie papierkiem lakmusowym.

Miareczkować 0,1 N roztworem jodu w obecności roztworu skrobi jako wskaźnika.

1 ml roztworu jodu 0,1 N odpowiada 0,01128 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Co najmniej 80% całkowitej ilości cyny obecnej w roztworze przygotowanym w ten sposób, musi być w postaci dwuwartościowej. Użyć do miareczkowania co najmniej 35 ml roztworu jodu 0,1 N.

4.12. Roztwór wodorotlenku sodowego zawierający około 30% NaOH (d = 1,33), wolny od amoniaku.

4.13. Wzorcowy roztwór azotanowo-amoniakalny.

Odważyć 2,5 g azotanu potasu do analizy i 10,16 g siarczanu amonu do analizy i umieścić je w 250 ml kolbie miarowej. Rozpuścić w wodzie i dopełnić do 250 ml. 1 ml niniejszego roztworu zawiera 0,01 g azotu.

4.14. Granulki przeciw burzliwemu wrzeniu, z pumeksu, przemyte w kwasie solnym i wyprażone.

5. APARATURA

Patrz metoda 2.3.1.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Przygotowanie roztworu**

Odważyć z dokładnością 0,001 g, 1 g próbki i umieścić w kolbie Kjeldahl'a. Dodać 0,5 g sproszkowanego żelaza (pozycja 4.2) i 50 ml roztworu chlorku cynowego (pozycja 4.11), zamieszać i odstawić na pół godziny. Podczas czasu odstawienia zamieszać ponownie po 10 i 20 minutach. Następnie dodać 10 g siarczanu potasowego (pozycja 4.3) i 30 ml kwasu siarkowego (pozycja 4.1). Gotować i obserwować proces przez godzinę po pojawieniu się białych dymów. Zostawić do ochłodzenia i rozcieńczyć od 100–150 ml wody. Przenieść zawiesinę ilościowo do 250 ml kolby miarowej, ochłodzić, dopełnić wodą do objętości, zamieszać i przefiltrować przez suchy filtr do suchego zbiornika. Zamiast następnie dekantacji zawiesiny w celu zastosowania wariantu a, b lub c, stosowanej w metodzie 2.1, azot amoniakalny w niniejszym roztworze, można także destylować bezpośrednio, po dodaniu wystarczającej ilości wodorotlenku sodowego, dla zapewnienia dużego nadmiaru (pozycja 4.12).

7.2. **Analiza roztworu**

Przenieść pipetą, zgodnie z wariantem a, b lub c użytych w metodzie 2.1, odpowiednio 50, 100 lub 200 ml otrzymanego w ten sposób roztworu. Destylować amoniak zgodnie z procesem opisanym w metodzie 2.1, zwracając uwagę na dodanie do destylacyjnej kolby wystarczającej ilości roztworu wodorotlenku sodowego (pozycja 4.12) dla zapewnienia dużego nadmiaru.

7.3. **Ślepa próba**

Wykonać ślepą próbę (z pominięciem próbki) w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.4. **Próba kontrolna**

Przed przeprowadzeniem analiz sprawdzić czy aparatura pracuje poprawnie i że zastosowano właściwą metodę, stosując wzorcowy roztwór zawierający ilości azotu azotanowego i amoniakalnego porównywalne do ilości azotu azotanowego i cyjanamidowego zawartego w znitrowanym cyjanamidzie wapniowym.

W tym celu umieść 20 ml wzorcowego roztworu (pozycja 4.13) w kolbie Kjeldahl'a.

Przeprowadzić analizę zgodnie z metodą opisaną w pozycji. 7.1 i 7.2.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Wyrazić wynik jako procent azotu (N) zawarty w nawozie pobranym do analizy.

Wariant a: % N = (50 − A) × 0,7.

Wariant b: % N = (50 − A) × 0,7.

Wariant c: % N = (35 − A) × 0,875.

Metoda 2.3.3

OZNACZENIE AZOTU OGÓLNEGO W MOCZNIKU

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania azotu ogólnego w moczniku.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Niniejsza metoda jest stosowana wyłącznie do mocznikowych nawozów, które są wolne od azotanów.

3. ZASADA

Mocznik jest przekształcany ilościowo w amoniak poprzez gotowanie w obecności kwasu siarkowego. Uzyskany w ten sposób amoniak jest destylowany ze środowiska alkalicznego, a destylat zbierany w nadmiarze wzorcowego kwasu siarkowego. Nadmiarowy kwas jest miareczkowany przez wzorcowy roztwór alkaliczny.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda, wolna od dwutlenku węgla i wszystkich związków azotowych.

4.1. Kwas siarkowy stężony (d = 1,84).

4.2. Roztwór wodorotlenku sodowego, około 30% NaOH (d = 1,33), wolny od amoniaku.

4.3. Roztwór wzorcowy kwasu siarkowego: 0,1 N

4.4. Wzorcowy roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,1 N

} dla wariantu a (patrz metoda 2.1).

4.5. Roztwór wzorcowy kwasu siarkowego: 0,2 N

4.6. Wzorcowy roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,2 N

} dla wariantu b (patrz uwaga 2, metoda 2.1).

4.7. Roztwór wzorcowy kwasu siarkowego: 0,5 N

4.8. Wzorcowy roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego, wolny od węglanów: 0,5 N

} dla wariantu c (patrz uwaga 2, metoda 2.1).

4.9. Roztwory wskaźników.

4.9.1. Mieszany wskaźnik.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0, 1 N i dopełnić wodą do jednego litra.

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

Zmieszać jedną objętość A z dwiema objętościami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.9.2. Wskaźnik czerwień metylowa.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95% etanolu. Dopełnić do 100 ml woda i przefiltrować, jeśli trzeba. Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.10. Granulki przeciw burzliwemu wrzeniu, z pumeksu, przemyte w kwasie solnym i wyprażone.

4.11. Mocznik do analizy.

5. APARATURA

5.1. Aparat do destylacji, patrz metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amoniakalnego”.

5.2. Kolba miarowa 500-ml.

5.3. Pipety 25, 50 i 100 ml.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Przygotowanie roztworu**

Odważyć z dokładnością 0,001 g, 2,5 g przygotowanej próbki, umieścić w 300-ml kolbie Kjeldahl'a i zwilżyć 20 ml wody. Wmieszać 20 ml stężonego kwasu siarkowego (pozycja 4.1) i dodać kilka granulek szklanych dla zabezpieczenia przed pryskaniem. Dla zapobieżenia rozpryskom, umieścić szklany lejek o długiej nóżce w szyjce kolby. Ogrzewać, początkowo powoli, następnie podnieść grzanie do momentu pojawienia się białych dymów (30–40 minut).

Schłodzić i rozcieńczyć od 100–150 ml wody. Ilościowo przenieść do 500-ml kolby wolumetrycznej, odrzucając jakiekolwiek osady. Pozwolić ostygnąć w temperaturze pokojowej. Dopełnić do objętości wodą, wymieszać i jeśli konieczne, przefiltrować przez suchy filtr do suchego odbieralnika.

7.2. **Analiza roztworu**

Za pomocą precyzyjnej pipety, przenieść 25, 50 lub 100 ml otrzymanego w ten sposób roztworu do kolby destylacyjnej, zgodnie z wybranym wariantem (patrz metoda 2.1). Destylować amoniak jak opisano w metodzie 2.1, dodając wystarczająco NaOH (d = 1,33) (pozycja 4.2) do kolby destylacyjnej zapewniając znaczny nadmiar.

7.3. **Ślepa próba**

Wykonać ślepą próbę (z pominięciem próbki) w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.4. **Próba kontrolna**

Przed przeprowadzeniem analiz, sprawdzić czy aparatura pracuje poprawnie i że zastosowano właściwą metodę, używając podwielokrotną część świeżo przygotowanego roztworu mocznika (pozycja 4.11).

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Wyrazić wynik jako procent azotu (N) zawarty w nawozie pobranym do analizy.

Wariant a: % N = (50 − A) × 1,12.

Wariant b: % N = (50 − A) × 1,12.

Wariant c: % N = (35 − A) × 1,40.

Metoda 2.4

OZNACZANIE AZOTU CYJANAMIDOWEGO

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania azotu ogólnego w cyjanamidzie.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Mieszaniny cyjanamidu wapniowego i cyjanamidu wapniowego/azotany.

3. ZASADA

Cyjanamidowy azot jest strącany jako kompleks srebra i oznaczany w osadzie metodą Kjeldahl'a.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda, wolna od dwutlenku węgla i wszystkich związków azotowych.

4.1. Lodowaty kwas octowy.

4.2. Roztwór amoniaku zawierający wagowo 10 % gazowego amoniaku (d = 0,96).

4.3. Amoniakalny roztwór srebra, zgodnie z Tollensem.

Zmieszać 500 ml 10 % roztworu azotanu srebra ($AgNO_3$) w wodzie, z 500 ml 10 % amoniakiem (pozycja 4.2).

Nie wystawiać niepotrzebnie na światło, ciepło lub powietrze. Zwykle roztwór utrzymuje swe właściwości poprzez lata. Tak długo jak roztwór jest klarowny, odczynnik jest dobrej jakości.

4.4. Stężony kwas siarkowy (d = 1,84).

4.5. Siarczan potasu do analizy.

4.6. Tlenek miedzi (CuO), 0,3–0,4 g dla każdego oznaczenia lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi 0,95–1,25 g dla każdego oznaczenia.

4.7. Roztwór wodorotlenku sodowego, około 30 % NaOH (d = 1,33), wolnego od amoniaku.

4.8. Kwas siarkowy: 0,1 N.

4.9. Roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego: 0,1 N.

4.10. Roztwory wskaźnikowe.

4.10.1. Mieszany wskaźnik.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0,1 N i dopełnić wodą do jednego litra.

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

Zmieszać jedną objętość A z dwiema objętościami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.10.2. Wskaźnik czerwień metylowa.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Dopełnić do 100 ml woda i przefiltrować, jeśli trzeba. Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.11. Granulki przeciw burzliwemu wrzeniu, z pumeksu, przemyte w kwasie solnym i wyprażone.

4.12. Tiocyjanian potasowy do analizy.

5. APARATURA

5.1. Aparat do destylacji, patrz metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amoniakalnego".

5.2. Kolba miarowa 500-ml (Stohmann'a).

5.3. Kolba Kjeldahl'a z długą szyjką o odpowiedniej pojemności (300–500 ml).

5.4. Pipeta 50-ml.

5.5. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obrotów na minutę).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Środki ostrożności**

Stosując jakiekolwiek roztwory srebra amoniakalnego należy nosić okulary ochronne. Jeśli tylko cienkie warstwy uformują się na powierzchni cieczy, może nastąpić wybuch wskutek mieszania, zatem istotne jest zachowanie największej ostrożności.

7.2. **Przygotowanie roztworu do analizy**

Odważyć, z dokładnością 0,001 g, próbkę 2,5 g i umieścić w małym szklanym moździerzu. Mielić próbkę trzy razy z wodą, odlewać wodę po każdym mieleniu do 500 ml kolby miarowej Stohmann'a. Przenieść ilościowo próbkę do 500 ml kolby miarowej Stohmann'a, myjąc tłuczek, moździerz i lejek wodą. Dopełnić wodą do około 400 ml. Dodać 15 ml kwasu octowego (pozycja 4.1). Wytrząsać na obrotowej wytrząsarce (pozycja 5.5) przez dwie godziny.

Dopełnić do 500 ml wodą, wymieszać i przefiltrować.

Przeprowadzić analizę tak szybko, jak to możliwe.

7.3. **Analiza roztworu**

Przenieść 50 ml filtratu do zlewki 250 ml.

Dodać roztworu amoniaku (pozycja 4.2) do lekkiego zalkalizowania i dodać 30 ml ciepłego amoniakalnego azotanu srebra (pozycja 4.3) w celu wytrącenia żółtego cyjanamidowego kompleksu srebra.

Odstawić na noc, przefiltrować i umyć osad zimną wodą, by był całkowicie wolny od aminiaku.

Umieścić filtr i osad, jeszcze mokry w kolbie Kjeldahl, dodać 10–15 g siarczanu potasowego (pozycja 4.5), katalizator (pozycja 4.6) w zalecanych proporcjach, następnie 50 ml wody i 25 ml stężonego kwasu siarkowego (pozycja 4.4).

Ogrzewać kolbę powoli, co chwilę delikatnie wstrząsać, aż zawartość zacznie wrzeć. Zwiększyć grzanie, gotować do momentu, gdy zawartość kolby stanie się bezbarwna lub bladozielona.

Kontynuować gotowanie przez godzinę, następnie odstawić do ostygnięcia.

Przenieść ciecz ilościowo z kolby Kjeldahl'a do kolby destylacyjnej, dodać kilka granulek pumeksu, przeciw burzliwemu wrzeniu (pozycja 4.11) i dopełnić wodą do całkowitej objętości około 350 ml. Zamieszać i ostudzić.

Destylować amoniak zgodnie z metodą 2.1, wariant a, dodając wystarczającą ilość roztworu NaOH (pozycja 4.7) dla zapewnienia obecności znacznego nadmiaru.

7.4. **Ślepa próba**

Wykonać ślepą próbę (z pominięciem próbki) w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.5. **Próba kontrolna**

Przed przeprowadzeniem analiz, sprawdzić, czy aparatura pracuje poprawnie, i że zastosowano właściwą metodę, używając podwielokrotną część wzorcowego roztworu tiocyjanianu potasowego (pozycja 4.12) odpowiadającego 0,05 g azotu.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Wyrazić wynik jako procent azotu cyjanamidowego zawartego w nawozie otrzymanym do analizy.

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

Metoda 2.5

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE BIURETU W MOCZNIKU

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania biuretu w moczniku.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Metoda jest stosowana wyłącznie do mocznika.

3. ZASADA

W środowisku alkalicznym, w obecności winianu potasowo-sodowego, biuret i dwuwartościowa miedź tworzą fioletowy związek miedzi. Optyczna gęstość roztworu jest mierzona przy długości fali około 546 nm (nanometr).

4. ODCZYNNIKI

Woda destylowana lub demineralizowana, wolna od dwutlenku węgla i amoniaku. Jakość tej wody jest szczególnie ważna w niniejszym oznaczeniu.

4.1. Metanol.

4.2. Roztwór kwasu siarkowego, około 0,1 N.

4.3. Roztwór wodorotlenku sodowego, około 0,1 N.

4.4. Alkaliczny roztwór winianu potasowo-sodowego.

W kolbie miarowej o pojemności jednego litra, rozpuścić 40 g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody i odstawić do ochłodzenia. Dodać 50 g winianu potasowo-sodowego ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Dopełnić do kreski. Pozostawić na 24 godziny przed użyciem.

4.5. Roztwór siarczanu miedzi.

W jednolitrowej kolbie miarowej rozpuścić 15 g siarczanu miedzi.($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) w 500 ml wody. Dopełnić do kreski.

4.6. Świeżo przygotowany standartowy roztwór biuretu.

W 250-ml kolbie miarowej, rozpuścić 0,250 g czystego biuretu ([1]) wodzie. Dopełnić do 250 ml. 1 ml niniejszego roztworu zawiera 0,001 g biuretu.

4.7. Roztwór wskaźnika.

W kolbie miarowej 100-ml rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu, dopełnić wodą do 100 ml. Przefiltrować, jeśli pozostały jakiekolwiek nie rozpuszczone pozostałości.

5. APARATURA

5.1. Spektrofotometer lub fotometr z filtrami o czułości i dokładności umożliwiającej pomiary mniej niż 0,5 % T, zostały przedstawione ([2]).

5.2. Kolby miarowe 100, 250 i 1 000 ml.

5.3. Pipety miarowe 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml, lub 25 ml biureta, miarowa do 0,05 ml.

5.4. Zlewka 250-ml.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Przygotowanie krzywej wzorcowej**

Przenieść 0, 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml podwielokrotności roztworu wzorcowego biuretu (pozycja 4.6) w serię siedmiu kalibrowanych kolb 100 ml. Dopełnić te ilości do około 50 ml wodą, dodać kroplę wskaźnika (pozycja 4.7) i neutralizować, jeśli konieczne, kwasem siarkowym 0,1 N (pozycja 4.2). Dodać mieszając 20 ml alkalicznego roztworu winianu (pozycja 4.4), a następnie 20 ml roztworu siarczanu miedzi (pozycja 4.5).

([1]) Biuret oczyszcza się wpierw przez mycie roztworem amoniaku (10 %), następnie acetonem i suszeniem próżniowym.
([2]) Patrz pkt 9 „Dodatek”.

Uwaga

Roztwory te należy odmierzyć dwiema precyzyjnymi biuretami, a jeszcze lepiej pipetami.

Dopełnić do 100 ml wodą destylowaną, zamieszać i odstawić na 15 minut przy temperaturze 30 ± 2 °C.

Stosując jako wzorzec roztwór biuretu „O", zmierzyć absorbancję każdego roztworu przy długości światła około 546 nm stosując naczyńka o odpowiedniej grubości.

Wykreślić krzywą odwzorowania, na osi rzędnych absorbancja i odpowiadające ilości biuretu, w miligramach na osi odciętych.

7.2. **Przygotowanie roztworu do analizy**

Zważyć z dokładnością 0,001 g, 10 g przygotowanej próbki; rozpuścić w około 150 ml wody w 250-ml kolbie miarowej i dopełnić do kreski. Przefiltrować, jeśli konieczne.

Uwaga 1

Jeśli próbka do analizy zawiera więcej niż 0,015 g azotu amoniakalnego, rozpuścić ją, w 250-ml zlewce, w 50 ml metanolu (pozycja 4.1). Zredukować przez odparowanie do objętości około 25 ml. Przenieść ilościowo do kolby miarowej 250-ml. Dopełnić do kreski wodą. Przefiltrować, jeśli konieczne, przez suchy karbowany filtr do suchego pojemnika.

Uwaga 2

Zniesienie opalescencji: jeśli jakakolwiek substancja koloidalna jest obecna, mogą powstać trudności podczas filtracji. Roztwór przeznaczony do analizy, w takim przypadku, przygotować jak następuje: rozpuścić próbkę do analizy w 150 ml wody, dodać 2 ml 1 N kwas solny, i przefiltrować roztwór przez dwa płaskie bardzo drobne filtry do kolby miarowej 250-ml. Przemyć filtry wodą i dopełnić do objętości. Kontynuować proces zgodnie z metodą opisaną w pozycji. 7.3 „Oznaczanie".

7.3. **Oznaczanie**

Zgodnie z przewidywaną zawartością biuretu, przenieść 25 lub 50 ml z roztworu wzmiankowanym w pozycji. 7.2 za pomocą pipety, umieść niniejszą ilość w kolbie miarowej 100-ml i zneutralizować jeśli konieczne odczynnikiem 0,1 N (pozycja. 4.2 lub 4.3) według wymagań, stosując czerwień metylową jako wskaźnik i dodać z tą samą dokładnością jak stosowano przy sporządzaniu krzywej wzorcowej, 20 ml alkalicznego roztworu winianu potasowo-sodowego (pozycja 4.4) i 20 ml roztworu miedzi (pozycja 4.5). Dopełnić do objętości, energicznie zamieszać i odstawić na 15 minut przy 30 ± 2 °C.

Następnie przeprowadzić fotometryczne pomiary i obliczyć ilość biuretu obecnego w moczniku.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

W przypadku gdy „C” jest wagą w miligramach biuretu, odczytać z rysunku krzywej wzorcowej, objętość „V” podwielokrotności:

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

9. DODATEK

„Jo” stanowi intensywność wiązki promieni monochromatycznych (o określonej długości fali) przed przejściem przez ośrodek przezroczysty, natomiast „J” stanowi intensywność tej wiązki po przejściu, zatem:

— transmisja: $T = \frac{J}{J_o}$

— nieprzezroczystość $O = \frac{J_o}{J}$

— gęstość optyczna (absorbancja): $E = \log O$

— gęstość optyczna na jednostkę drogi optycznej: $k = \frac{E}{s}$

— współczynnik absorbancji (gęstości optycznej) właściwej: $K = \frac{E}{c \times s}$

gdzie:

s = grubość warstwy w centymetrach.

c = stężenie w miligramach na litr.

k = Właściwy współczynnik dla każdej substancji w prawie Lamberta-Beera.

Metody 2.6

OZNACZANIE RÓŻNYCH POSTACI AZOTU W TYCH SAMYCH PRÓBKACH

Metoda 2.6.1

OZNACZANIE RÓŻNYCH POSTACI AZOTU W TYCH SAMYCH PRÓBKACH, W NAWOZACH ZAWIERAJĄCYCH AZOT JAKO AZOTAN, AMONIAK, MOCZNIK I AZOT CYJANAMIDOWY

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania jakiejkolwiek postaci azotu w obecności każdej innej postaci.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Każdy nawóz przewidziany w dyrektywie 76/116/EWG zawierający azot w różnych postaciach.

3. ZASADA

3.1. **Rozpuszczalny i nierozpuszczalny azot ogólny**

Zgodnie z wykazem standardowych nawozów (załącznik I do dyrektywy 76/116/EWG), niniejsze oznaczenie stosuje się dla produktów zawierających cyjanamid wapniowy.

3.1.1. W nieobecności azotanów, próbka do badań jest mineralizowana bezpośrednio przez roztwarzanie Kjeldahl'a.

3.1.2. W obecności azotanów, próbka do badań jest mineralizowana przez roztwarzanie Kjeldahl'a po redukcji za pomocą metalicznego żelaza i chlorku cyny.

W obu przypadkach amoniak jest oznaczany zgodnie z metodą 2.1.

Uwaga

Jeśli analiza wykazuje zawartość nierozpuszczalnego azotu większą niż 0,5, stwierdza się, że nawóz zawiera inne formy nierozpuszczalnego azotu, nie umieszczone w wykazie dyrektywy 76/116/EWG.

3.2. **Postacie rozpuszczalnego azotu**

Oznaczenia z różnych podwielokrotności pobranych z tego samego roztworu próbki są następujące:

3.2.1. rozpuszczalny azot ogólny:

3.2.1.1 pod nieobecność azotanów, przez bezpośrednie roztwarzanie Kjeldahl'a,

3.2.1.2. w obecności azotanów, poprzez roztwarzanie Kjeldahl'a na podwielokrotnych częściach pobranych z roztworu po redukcji zgodnie z metodą Ulscha, amoniak jest oznaczany w obu przypadkach, jak opisano w metodzie 2.1;

3.2.2. rozpuszczalny azot ogólny, z wyjątkiem azotu azotanowego poprzez roztwarzanie Kjeldahl'a, po eliminacji azotu azotanowego w środowisku kwaśnym poprzez siarczan żelaza, amoniak jest oznaczany jak opisano w metodzie 2.1;

3.2.3. azot azotanowy poprzez różnicę:

3.2.3.1. pod nieobecność cyjanamidu wapnia, międzypozycja. 3.2.1.2 i 3.2.2 lub między rozpuszczalnym azotem ogólnym (pozycja 3.2.1.2) i sumą azotu amoniakalnego i azotu organicznego mocznikowego (pozycja. 3.2.4 + 3.2.5),

3.2.3.2. w obecności cyjanamidu wapnia, międzypozycja. 3.2.1.2 i 3.2.2 lub międzypozycja. 3.2.1.2 i sumą pozycja. 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6;

3.2.4. azot amoniakalny:

3.2.4.1. wyłącznie w obecności azotu amoniakalnego i amoniakalnego plus azotanowego azotu, poprzez zastosowanie metody 1,

3.2.4.2. w obecności azotu mocznikowego i/lub azotu cyjanamidowego poprzez zimną destylację po wykonaniu nieznacznej alkalizacji, amoniak zostaje absorbowany we wzorcowym roztworze kwasu siarkowego i oznaczany jak opisano w metodzie 2.1;

3.2.5. azot mocznikowy:

3.2.5.1. przez przekształcenie stosując ureazę, w amoniak, który jest miareczkowany wzorcowym roztworem kwasu solnego,

lub

3.2.5.2. grawimetrycznie przez ksanthydrol: współstrącony biuret może być liczony z azotem mocznikowym bez większego błędu, jego zawartość pozostaje ogólnie niska w wielkościach bezwzględnych w mieszankach nawozów,

lub

3.2.5.3. poprzez różnicę zgodnie z następującą tabelą:

Przypadek	Azotanowy azot	Ammoniakalny azot	Cyjanamidowy azot	Różnica
1	Nieobecny	Obecny	Obecny	(3.2.1.1) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	Obecny	Obecny	Obecny	(3.2.2) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	Nieobecny	Obecny	Nieobecny	(3.2.1.1) – (3.2.4.2)
4	Obecny	Obecny	Nieobecny	(3.2.2) – (3.2.4.2)

3.2.6. azot cyjanamidowy, przez strącanie jako związek srebra, azot zostaje oszacowany w osadzie metodą Kjeldahl'a.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda.

4.1. Siarczan potasu do analiz.

4.2. Proszek żelaza, zredukowany wodorem (zalecana ilość żelaza musi być zdolna do redukcji co najmniej 50 mg azotu azotanowego).

4.3. Tiocyjanian potasowy do analiz.

4.4. Azotan potasowy do analiz.

4.5. Siarczan amonowy do analiz.

4.6. Mocznik do analiz.

4.7. Rozcieńczony kwas siarkowy 1: 1 objętościowo.

4.8. Wzorcowy roztwór kwasu siarkowego: 0,2 N.

4.9. Stężony roztwór wodorotlenku sodowego, około 30 % (wag) NaOH, wolny od amoniaku.

4.10. Wzorcowy roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego: 0,2 N, wolny od węglanów.

4.11. Roztwór chlorku cyny.

Rozpuścić 120 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w 400 ml stężonego kwasu solnego (d = 1,18) i dopełnić wodą do jednego litra. Roztwór musi być całkowicie klarowny i przygotowany bezpośrednio przed użyciem.

Uwaga

Ważne jest sprawdzenie siły redukującej chlorku cyny: rozpuścić 0,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w 2 ml stężonego kwasu solnego (d = 1,18) i dopełnić wodą do 50ml. Następnie dodać 5 g soli Rochelle (winian sodowo-potasowy) i wystarczającą ilość diwęglanu sodowego do analizy, do roztworu do pojawienia się alkalicznej reakcji pokazywanej przez sprawdzenie papierkiem lakmusowym.

Miareczkować 0,1 N roztworem jodu w obecności roztworu skrobi jako wskaźnika.

1 ml roztworu jodu 0,1 N odpowiada 0,01128 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Co najmniej 80 % całkowitej ilości cyny obecnej w roztworze przygotowanym w ten sposób, musi być w postaci dwuwartościowej. Użyć do miareczkowania co najmniej 35 ml roztworu jodu 0,1 N.

4.12. Kwas siarkowy (d = 1,84).

4.13. Rozcieńczony kwas solny: 1: 1 objętościowo.

4.14. Kwas octowy: 96–100%.

4.15. Roztwór kwasu siarkowego zawierającego około 30 % H_2SO_4 (wag).

4.16. Siarczan żelazawy, krystaliczny: $Fe SO_4 \cdot 7H_2O$.

4.17. Wzorcowy roztwór kwasu siarkowego: 0,1 N.

4.18. Alkohol oktylowy.

4.19. Nasycony roztwór węglanu potasu.

4.20. Wzorcowy roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego: 0,1 N (wolny od węglanów).

4.21. Nasycony roztwór wodorotlenku baru.

4.22. Roztwór węglanu sodu: 10 % (wag).

4.23. Kwas solny: 2 N.

4.24. Roztwór wzorcowy kwasu solnego: 0,1 N.

4.25. Roztwór ureazy.

Wykonać zawiesinę 0,5 g aktywnej ureazy w 100 ml wody destylowanej. Używając kwas solny 0,1 N (4,24), ustawić pH do 5,4, mierząc pH-metrem.

4.26. Ksanthydrol.

Roztwór 5 % w etanolu lub metanolu (pozycja 4.31) (nie używać produktów dających wysoką proporcję ciał nierozpuszczalnych). Roztwór może być przechowywany przez trzy miesiące, w dobrze zakorkowanej butelce, z dala od światła.

4.27. Tlenek miedzi (CuO): 0,3–0,4 g na oznaczenie lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi: 0,95–1,25 g na oznaczenie.

4.28. Granulki przeciw burzliwemu wrzeniu, z pumeksu, przemyte w kwasie solnym i wyprażone.

4.29. Roztwory wskaźników.

4.29.1. Mieszany wskaźnik.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0, 1 N i dopełnić wodą do jednego litra

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

Zmieszać jedną objętość A z dwiema objętościami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.29.2. Wskaźnik czerwień metylowa.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Dopełnić do 100 ml woda i przefiltrować, jeśli trzeba. Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.30. Papierki wskaźnikowe.

Lakmusowy, bromotymolowy niebieski (lub inne czułe na pH 6–8).

4.31. Etanol lub metanol: roztwór 95 %.

5. APARATURA

5.1. Aparat destylacyjny.

Patrz metoda 2.1.

5.2. Aparat do oznaczania azotu amoniakalnego zgodnie z techniką analityczną, określoną w pozycji 7.2.5.3 (patrz rysunek 6).

Aparat jest wykonany ze specjalnie ukształtowanego odbieralnika ze szklaną szyjką do dna, boczną szyjką, rury łączącej z głowicą przeciwrozbryzgową i prostopadłą rurę do wprowadzania powietrza. Rury mogą być podłączone do odbieralnika za pomocą gumowej zatyczki z prostymi otworami. Ważne jest, by nadać właściwy kształt końcówce rury wprowadzającej powietrze, ponieważ pęcherzyki gazu musza być właściwie rozłożone w całym roztworze zawartym w odbieralniku i absorberze. Najlepsze rozwiązanie składa się z małego kawałka o kształcie grzyba, o zewnętrznej średnicy 20mm i sześciu otworach 1mm wokół obwodu.

5.3. Aparat do oznaczania azotu mocznikowego zgodnie z techniką ureazy (pozycja 7.2.6.1).

Składa się on z 300 ml kolby Erlenmeyera, z oddzielnym wkraplaczem i małym absorberem (patrz rysunek 7).

5.4. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obr/min).

5.5. A pH-metr.

5.6. Regulowana suszarka.

5.7 Aparatura szklana:

— pipety 2, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 ml,

— kolba Kjeldahl'a z długą szyjką 300 i 500 ml,

— kolby miarowe 100, 250, 500 i 1000 ml,

— tygiel z filtrem ze spiekanego szkła, średnica porów, 5 do 15 μ,

— moździerze.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. TECHNIKA ANALITYCZNA

7.1. **Rozpuszczalny i nierozpuszczalny azot ogólny**

7.1.1. *Pod nieobecność azotanów*

7.1.1.1. **Roztwarzanie**

Odważyć z dokładnością 0,001 g, ilość próbki zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Umieścić ją w kolbie destylacyjnego aparatu (pozycja 5.1). Dodać 10–15 g siarczanu potasu (pozycja 4.1), katalizatora (pozycja 4.27) oraz kilka granulek przeciw burzliwemu wrzeniu (pozycja 4.28). Dodać następnie 50 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego (pozycja 4.7) i całkowicie zamieszać. Na początku delikatnie ogrzewać, mieszając od czasu do czasu, aż przestanie tworzyć się piana. Następnie podgrzewać tak, by ciecz regularnie wrzała i utrzymywać to wrzenie godzinę po tym jak roztwór stanie się klarowny, uważając, by żadna organiczna substancja nie przywarła do boków kolby. Pozwolić ostygnąć. Starannie dodać około 350 ml wody, mieszając. Upewnić się, że rozpuszczenie jest tak kompletne jak to możliwe. Pozwolić ostygnąć i podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (pozycja 5.1).

7.1.1.2. **Destylacja amoniaku**

Przenieść za pomocą precyzyjnej pipety do odbieralnika aparatu, 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,2 N (pozycja 4.8). Dodać wskaźnik (pozycja 4.29.1 lub 4.29.2). Upewnić się, że końcówka skraplacza jest co najmniej 1cm poniżej poziomu roztworu.

Podjąć niezbędne środki ostrożności by zapobiec jakimkolwiek stratom amoniaku, starannie dodać do kolby destylacyjnej wystarczająco roztworu stężonego wodorotlenku sodowego (pozycja 4.9) by roztwór był silnie alkaliczny (120 ml ogólnie wystarcza; sprawdzić przez dodanie kilku kropli fenoloftaleiny. Pod koniec destylacji roztwór w kolbie musi być wyraźnie alkaliczny). Ustawić podgrzewanie kolby tak, by destylować 150 ml w pół godziny. Sprawdzić papierkiem wskaźnikowym (pozycja 4.30), czy destylacja została ukończona. Jeśli nie, destylować następne 50 ml i powtarzać sprawdzenie do momentu, gdy dodatkowy destylat będzie neutralny na wskazaniu papierka wskaźnikowego (pozycja 4.30). Następnie obniżyć odbieralnik, destylować kilka mililitrów więcej i spłukać końcówkę skraplacza. Miareczkować nadmiar kwasu wzorcowym roztworem wodorotlenku potasowego lub sodowego 0,2 N (pozycja 4.10) do zmiany barwy wskaźnika.

7.1.1.3. **Ślepa próba**

Wykonać ślepą próbę (z pominięciem próbki) w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.1.1.4. **Wyrażenie wyniku**

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

gdzie:

a = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (pozycja 5.1), 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,2 N (pozycja 4,8),

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach.

7.1.2. *W obecności azotanów*

7.1.2.1. **Sprawdzana próbka**

Odważyć z dokładnością 0,001 g, ilość próbki zawierającą nie więcej niż 40 mg azotu azotanowego.

7.1.2.2. **Redukcja azotanu**

Wymieszać sprawdzaną próbkę z 50 ml wody w małym moździerzu. Przenieść z minimalną ilością wody destylowanej do 500-ml kolby Kjeldahl'a. Dodać 5 g zredukowanego żelaza (pozycja 4.2) i 50 ml roztworu chlorku cyny (pozycja 4.11). Wstrząsnąć i odstawić na pół godziny. Podczas odstawienia zamieszać ponownie po 10 i 20 minutach.

7.1.2.3. **Roztwarzanie Kjeldahl'a**

Dodać 30 ml kwasu siarkowego (pozycja 4.12), 5 g siarczanu potasu (pozycja 4.1), zalecaną ilość katalizatora (pozycja 4.27) i kilka granulek pumeksu (pozycja 4.28). Ogrzewać delikatnie z kolbą delikatnie przechyloną. Podnosić ogrzewanie powoli i wstrząsać okresowo roztwór dla utrzymania zawiesiny mieszaniny: ciecz ciemnieje, a następnie klaruje się wraz z tworzeniem zielono-niebieskiej zawiesiny bezwodnego siarczanu żelazowego. Następnie kontynuować podgrzewanie przez godzinę po uzyskaniu klarownego roztworu, regulując je nastawą punktu na tarczy. Odstawić do ostygnięcia. Ostrożnie podnieść zawartość kolby w górę dodawaniem małych ilości wody w ilości 100 ml. Zamieszać i przenieść zawartość kolby do kolby miarowej 500-ml. Dopełnić wodą do objętości. Zamieszać. Przefiltrować przez suchy filtr do suchego odbieralnika.

7.1.2.4. **Analiza roztworu**

Przenieść za pomocą pipety do kolby aparatu destylacyjnego (pozycja 5.1), podwielokrotną część zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Rozcieńczyć do około 350 ml wodą destylowaną, dodać kilka granulek pumeksu (pozycja 4.28), podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego i kontynuować oznaczenie jak opisano w pozycji. 7.1.1.2.

7.1.2.5. **Ślepa próba**

Patrz pozycja 7.1.1.3.

7.1.2.6. **Wyrażenie wyniku**

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

gdzie:

a = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej przez wprowadzenie do odbieralnika aparatu (pozycja 5.1) za pomocą pipety 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,2 N (pozycja 4,8),

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej w pozycji 7.1.2.4.

7.2. Postacie rozpuszczalnego azotu

7.2.1. *Przygotowanie roztworu do analizy*

Odważyć z dokładnością 1 mg, 10 g próbki i umieścić w 500-ml kolbie miarowej.

7.2.1.1. **W przypadku nawozów nie zawierających azotu cyjanoamidowego**

Dodać do kolby 50 ml wody i następnie 20 ml rozcieńczonego kwasu solnego (pozycja 4.13). Wstrząsnąć i odstawić do zaprzestania wydzielania się dwutlenku węgla. Dodać 400 ml wody i wstrząsać pół godziny na obrotowej wstrząsarce (pozycja 5.4). Dopełnić do objętości wodą, zamieszać i przefiltrować przez suchy filtr do suchego odbieralnika.

7.2.1.2. **W przypadku nawozów zawierających azot cyjanoamidowy**

Dodać do kolby 400 ml wody i kilka kropel czerwieni metylowej (pozycja 4.29.2). Jeśli konieczne, zakwasić roztwór kwasem octowym (pozycja 4.14). Dodać 15 ml kwasu octowego (pozycja 4.14). Wstrząsać na obrotowej wstrząsarce przez dwie godziny (pozycja 5.4). Jeśli konieczne, ponownie zakwasić roztwór podczas operacji stosując kwas octowy (pozycja 4.14). Dopełnić do objętości wodą, zamieszać, przefiltrować niezwłocznie przez suchy filtr do suchego odbieralnika i niezwłocznie oznaczyć azot cyjanoamidowy.

W obu przypadkach, oznaczanie różnych rozpuszczalnych postaci azotu wykonuje się w tym samym dniu, w którym sporządza się roztwór, zaczynając od azotu cyjanoamidowego i azotu mocznikowego, jeśli są obecne.

7.2.2. *Całkowicie rozpuszczalny azot*

7.2.2.1. **Przy nieobecności azotanów**

Odpipetować do 300-ml kolby Kjeldahl'a, podwielokrotność filtratu (pozycja. 7.2.1.1 lub 7.2.1.2), zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (pozycja 4.12), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (pozycja 4.27) i kilka granulek pumeksu (pozycja 4.28). Na początku podgrzewać delikatnie do rozpoczęcia roztwarzania, następnie podnieść temperaturę, aż ciecz stanie się bezbarwna lub lekko zielonkawa i pojawią się wyraźne białe dymy. Po schłodzeniu, przenieść ilościowo roztwór do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć wodą do około 500 ml, i dodać kilka granulek pumeksu (pozycja 4.28). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (pozycja 5.1) i kontynuować oznaczanie jak opisano w pozycji 7.1.1.2.

7.2.2.2. **W obecności azotanów**

Odpipetować do 500-ml kolby Kjeldahl'a, podwielokrotność filtratu (pozycja. 7.2.1.1 lub 7.2.1.2), zawierającą najwyżej 100 mg azotu azotanowego. Na tym etapie analizowanie całkowitej ilości azotu nie jest ważne. Dodać 10 ml kwasu siarkowego 30 % (pozycja 4.15), 5 g zredukowanego żelaza (pozycja 4.2), i niezwłocznie przykryć erlenmayerkę szkłem zegarkowym. Ogrzewać delikatnie do rozpoczęcia stabilnej, niegwałtownej reakcji. W tym momencie przerwać grzanie i odstawić kolbę na co najmniej trzy godziny w temperaturze otoczenia. Za pomocą wody, przenieść ilościowo ciecz do kolby miarowej 250-ml, zostawiając nierozpuszczone żelazo – dopełnić kolbę wodą do kreski. Zamieszać gruntownie i przenieść precyzyjną pipetą do 300-ml kolby Kjeldahl'a, podwielokrotność filtratu, zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (pozycja 4.12), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (pozycja 4.27) i kilka granulek pumeksu (pozycja 4.28). Najpierw podgrzać delikatnie do rozpoczęcia roztwarzania, następnie podnieść temperaturę, aż ciecz stanie się bezbarwna lub lekko zielonkawa i pojawią się wyraźne białe dymy. Po schłodzeniu, przenieść ilościowo roztwór do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć wodą do około 500 ml, i dodać kilka granulek pumeksu (pozycja 4.28). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (pozycja 5.1) i kontynuować oznaczanie jak opisano w pozycji 7.1.1.2.

7.2.2.3. **Ślepa próba**

Patrz pozycja 7.1.1.3.

7.2.2.4. **Wyrażenie wyniku**

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

gdzie:

a = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (pozycja 5.1), 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,2 N (pozycja 4,8),

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej w 7.2.2.1 lub 7.2.2.2.

7.2.3. *Rozpuszczalny azot ogólny z wyjątkiem azotu azotanowego*

Odpipetować do 300-ml kolby Kjeldahl'a, podwielokrotność filtratu (pozycja 7.2.1.1 lub 7.2.1.2), zawierającą najwyżej 50 mg azotu do oznaczenia. Rozcieńczyć do 100 ml wodą,. Dodać 5g siarczanu żelazawego, 20 ml stężonego kwasu siarkowego (pozycja 4.1) i kilka granulek pumeksu (pozycja 4.28). Najpierw podgrzać delikatnie do rozpoczęcia roztwarzania, następnie podnieść temperaturę, do pojawienia się wyraźnych białych dymów. Kontynuować roztwarzanie przez 15 minut. Przerwać grzanie, wprowadzić tlenek miedzi jako katalizator, i utrzymywać taką temperaturę, żeby emisja białych dymów zachodziła następne 10–15 minut. Po schłodzeniu, przenieść ilościowo roztwór z kolby Kjeldahl'a do kolby destylacyjnej aparatu (pozycja 5.1). Rozcieńczyć wodą do około 500 ml i dodać kilka granulek pumeksu (pozycja 4.28). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (pozycja 5.1) i kontynuować oznaczanie jak opisano w pozycji 7.1.1.2.

7.2.3.1. **Ślepa próba**

Patrz pozycja 7.1.1.3.

7.2.3.2. **Wyrażenie wyniku**

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

gdzie:

a = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (pozycja 5.1), 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,2 N (pozycja 4,8),

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej do oznaczenia.

7.2.4. *Azot azotanowy*

7.2.4.1. **W nieobecności cyjanoamidu wapniowego**

Jest uzyskiwany poprzez różnicę między wynikami uzyskanymi w pozycji 7.2.2.4 i 7.2.3.2 i/lub wynikiem uzyskanym w pozycji 7.2.2.4 i sumą wyników uzyskanych w pozycji 7.2.5.2 lub 7.2.5.5 i pozycji 7.2.6.3 lub 7.2.6.5 lub 7.2.6.6.

7.2.4.2. **W obecności cyjanoamidu wapniowego**

Jest uzyskiwany poprzez różnicę między wynikami uzyskanymi w pozycji 7.2.2.4 i 7.2.3.2 i między wynikiem uzyskanym w pozycji 7.2.2.4 i sumą wyników uzyskanych w pozycji 7.2.5.5, 7.2.6.3 lub 7.2.6.5 lub 7.2.6.6 i 7.2.7.

7.2.5. *Azot amoniakalny*

7.2.5.1. **Wyłącznie w obecności azotu amoniakalnego i azotu amoniakalnego plus azotanowego**

Przenieść za pomocą pipety do kolby aparatu destylacyjnego (pozycja 5.1), podwielokrotną część próbki filtratu (pozycja 7.2.1.1.) zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Rozcieńczyć do około 350 ml wodą destylowaną, dodać kilka granulek pumeksu (pozycja 4.28) dla ułatwienia wrzenia, podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego, dodać 20 ml roztworu wodorotlenku sodowego (pozycja 4.9) i destylować, jak opisano w pozycji 7.1.1.2.

7.2.5.2. **Wyrażenie wyniku**

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

gdzie:

a = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu(pozycja 5.1), 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,2 N (pozycja 4,8),

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej do oznaczenia.

7.2.5.3. **W obecności azotu mocznikowego i/lub azotu cyjanoamidowego**

Przenieść za pomocą pipety do suchej kolby aparatu destylacyjnego (pozycja 5.2), podwielokrotną część próbki filtratu (pozycja. 7.2.1.1.lub 7.2.1.2) zawierającą najwyżej 20 mg azotu. Zmontować aparat. Odpipetować, do 300 ml kolby Erlenmayera, 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,1 N (pozycja 4.17) i wystarczająco wody destylowanej, by poziom cieczy był w przybliżeniu 5 cm powyżej otworu rury zasilającej. Wprowadzić poprzez boczną szyjkę kolby reakcyjnej, wodę destylowaną, tak, aby dopełnić objętość do 50 ml. Zamieszać. Dla zapobieżenia pienieniu podczas reakcji dodać kilka kropel alkoholu oktylowego (pozycja 4.18). Zalkalizować roztwór poprzez dodanie 50 ml nasyconego roztworu węglanu potasowego (pozycja 4.19) i niezwłocznie zacząć oddzielać amoniak w ten sposób uwolniony z zimnego roztworu. Silny strumień powietrza potrzebny w tym celu (przepływ około trzy litry na minutę) jest oczyszczany najpierw przez przepuszczenie kolby płuczące zawierające rozcieńczony kwas siarkowy i rozcieńczony wodorotlenek sodowy. Zamiast stosowania sprężonego powietrza, jest także możliwa praca z próżniową pompą wodą upewniwszy się, że rura wlotowa jest połączona w wystarczająco szczelny sposób do odbieralnika stosowanego w odpędzaniu amoniaku. Oddzielanie amoniaku zachodzi całkowicie po trzech godzinach. Pomimo to, upewnić się co do tego przy zmianie kolby odbiorczej. Po zakończeniu operacji, oddzielić kolbę od aparatu, przemyć końcówkę rury i ścianki kolby małą ilością destylowanej wody. Miareczkować nadmiar kwasu wzorcowym roztworem wodorotlenku sodowego 0,1 N (pozycja 4.20) do szarej barwy wskaźnika (pozycja 4.29.1).

7.2.5.4. **Ślepa próba**

Patrz pozycja 7.1.1.3.

7.2.5.5. **Wyrażenie wyniku**

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

gdzie:

a = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,1 N, użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej przez odpipetowanie do 300 ml kolby Erlenmayer'a aparatu (pozycja 5.2), 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,1 N (pozycja 4.17),

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,1 N, użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej do oznaczenia.

7.2.6. *Azot mocznikowy*

7.2.6.1. **Metoda ureazy**

Przenieść za pomocą pipety do 500 ml kolby miarowej (pozycja 5.2), podwielokrotną część próbki filtratu (pozycja. 7.2.1.1.lub 7.2.1.2) zawierającą najwyżej 250 mg azotu mocznikowego. Do strącenia fosforanów dodać trochę nasyconego roztworu wodorotlenku baru (pozycja. 4.21) do momentu gdy nie zachodzi dalsze strącanie. Następnie wyeliminować nadmiar jonów baru (i wszystkich rozpuszczonych jonów wapnia), za pomocą roztworu węglanu sodowego 10 % (pozycja. 4.22).

Pozwolić osadzić się osadowi, sprawdzić czy zaszło całkowite wytrącenie. Dopełnić do kreski, zamieszać i przefiltrować przez karbowany filtr. Odpipetować 50 ml filtratu do 300 ml kolby Erlenmayer'a aparatu (pozycja 5.3). Zakwasić filtrat kwasem solnym 2 N (pozycja 4.23) do pH 3 mierzonego za pomocą pH metru (pozycja 5.5). Następnie podnieść pH do 5,4 wodorotlenkiem sodowym 0,1 N (pozycja 4.20).

Aby uniknąć strat amoniaku podczas rozkładu ureazy, zamknąć erlenmayerkę korkiem wyposażonym w rozdzielacz i mały łapacz pęcherzyków, zawierający dokładnie 2 ml wzorcowego roztworu kwasu solnego 0,1 N (pozycja 4.24). Wprowadzić poprzez lejek rozdzielacza 20 ml roztworu ureazy (pozycja 4.25) i odstawić na godzinę w temperaturze 20–25 °C. Następnie odpipetować 25 ml wzorcowego roztworu kwasu solnego 0,1 N (pozycja 4.24) do rozdzielacza, pozwolić mu spłynąć do roztworu, a następnie przepłukać małą ilością wody. W ten sam sposób przenieść ilościowo zawartość odbieralnika zabezpieczającego do roztworu zawartego w erlenmayerce. Miareczkować nadmiar kwasu wzorcowym roztworem wodorotlenku sodowego 0,1 N (pozycja 4.20), do pH = 5,4 mierzonego pH-metrem.

7.2.6.2. **Ślepa próba**

Patrz pozycja 7.1.1.3.

7.2.6.3. **Wyrażenie wyniku**

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

gdzie:

a = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,1 N, użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej dokładnie w takich samych warunkach jak analiza,

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,1 N, użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej do oznaczenia.

U w a g i

1. Po strącaniu roztworami wodorotlenku baru i węglanu sodowego, dopełnić do kreski, przefiltrować i zneutralizować, tak szybko jak to możliwe.

2. Próba miareczkowania może być także przeprowadzona ze wskaźnikiem (pozycja 4.29.2), lecz punkt końcowy jest trudniejszy do uchwycenia.

7.2.6.4. **Metoda grawimetryczna z ksanthydrolem**

Przenieść za pomocą pipety do zlewki 250 ml, podwielokrotną część próbki filtratu (pozycja. 7.2.1.1.lub 7.2.1.2) zawierającą najwyżej 20 mg mocznika. Dodać 40 ml kwasu octowego (pozycja 4.14). Mieszać szklanym prętem jedną minutę, odstawić wszystkie osady do osadzenia się przez pięć minut. Przefiltrować na płaskim złożu do 100 ml zlewki, przemyć kilkoma mililitrami kwasu octowego (pozycja 4.14), następnie dodawać do filtratu, kropla po kropli, 10 ml ksanthydrolu (pozycja 4.26), ciągle mieszając szklanym prętem. Odstawić do osadzenia się powstających osadów przez to połączenie, mieszać ponownie przez jedną lub dwie minuty. Odstawić na półtorej godziny. Przefiltrować przez szklany tygiel filtrujący, który był uprzednio wysuszony i zważony, lekko go wciskając; myć trzy razy po 5 ml etanolu (pozycja 4.31) bez próby usuwania całego kwasu octowego. Umieścić tygiel z osadem w suszarce, trzymać w temperaturze 130 °C przez godzinę (nie przekraczać 145 °C). Ostudzić w eksykatorze i zważyć.

7.2.6.5. **Wyrażenie wyniku**

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

gdzie:

m_1 = waga uzyskanego osadu w gramach,

M_2 = waga próbki, wyrażona w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej do oznaczenia.

Wprowadzić poprawkę na ślepą próbę. Biuret, generalnie może być mierzony z azotem mocznikowym bez popełnienia większego błędu, ponieważ jego zawartość jest mała w wielkościach bezwzględnych w mieszanych nawozach.

7.2.6.6. **Metoda różnicowa**

Azot mocznikowy może być także obliczony zgodnie z następującą tabelą:

Przypadek	Azotanowy N	Amoniakalny N	Cyjanamidowy N	Azot mocznikowy
1	Nieobecny	Obecny	Obecny	(7.2.2.4) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	Obecny	Obecny	Obecny	(7.2.3.2) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
3	Nieobecny	Obecny	Nieobecny	(7.2.2.4) – (7.2.5.5)
4	Obecny	Obecny	Nieobecny	(7.2.3.2) – (7.2.5.5)

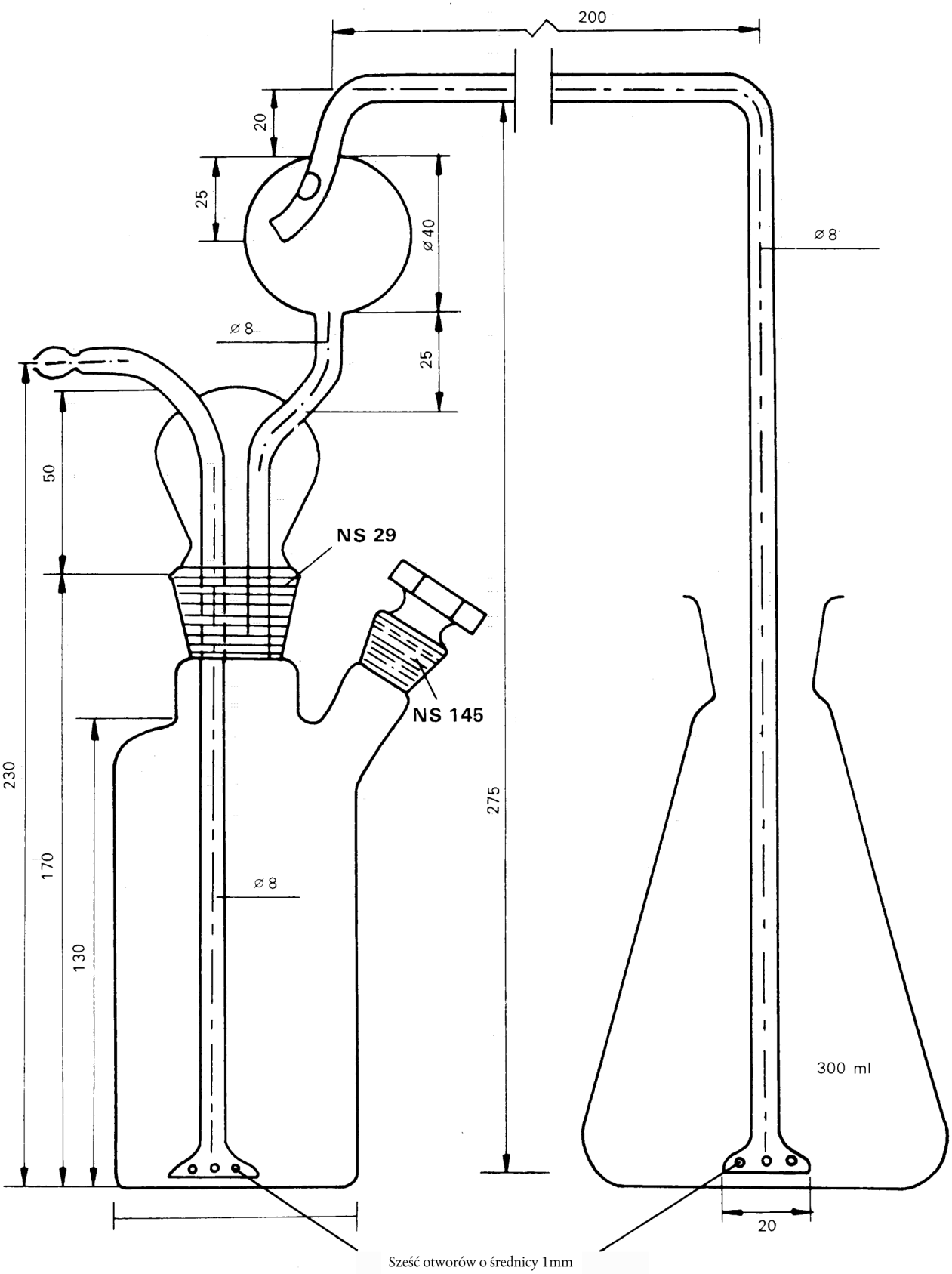
7.2.7. Azot *c*yjanoamidowy

Pobrać podwielokrotną część filtratu (pozycja 7.2.1.2), zawierającego 10–30 mg azotu cyjanoamidowego i umieścić w 250 ml zlewce. Kontynuować analizę zgodnie z metodą 2.4.

8. WERYFIKACJA WYNIKÓW

8.1. W niektórych przypadkach mogą występować różnice między azotem ogólnym uzyskanym z bezpośrednio odważonej próbki (pozycja 7.1) i rozpuszczalnego azotu ogólnego (pozycja 7.2.2). Pomimo to, różnica nie może być większa niż 0,5 %. Jeśli to nie jest nawóz zawierający nierozpuszczalne postacie azotu nie zawarte w wykazie w dyrektywie 76/116/EWG.

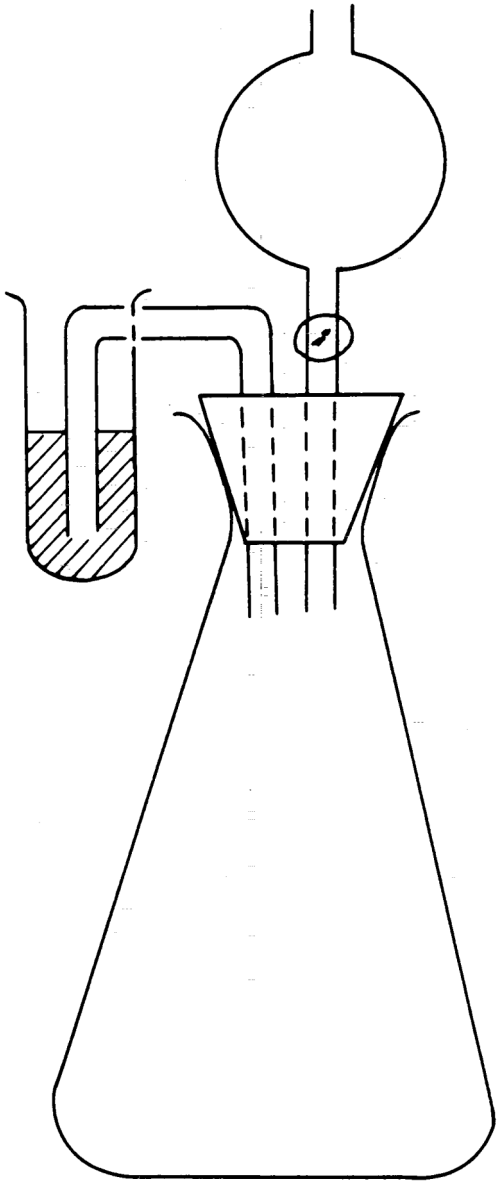
8.2. Przed każdym przeprowadzeniem analiz, sprawdzić czy aparatura pracuje poprawnie i że zastosowano właściwą metodę, wzorcowym roztworem włączając postacie azotu w proporcjach zbliżonych do analizowanej próbki. Niniejszy roztwór wzorcowy sporządza się ze wzorcowych roztworów tiocyjanianu potasowego (pozycja 4.3), azotanu potasowego (pozycja 4.4), siarczanu amonu (pozycja 4.5) i mocznika (pozycja 4.6).



Rysunek 6

Aparat do oznaczania azotu amoniakalnego

(7.2.5.3)



Rysunek 7

Aparat do oznaczania azotu mocznikowego

(7.2.6.1)

Metoda 2.6.2

OZNACZANIE RÓŻNYCH POSTACI AZOTU W NAWOZACH ZAWIERAJĄCYCH AZOT WYŁĄCZNIE JAKO AZOT AMONIAKALNY I AZOT MOCZNIKOWY

1. PRZEDMIOT

Przedmiotem niniejszego dokumentu jest sprecyzowanie uproszczonych metod dla oznaczania różnych postaci azotu w nawozach zawierających azot wyłącznie jako azot amoniakalny i mocznikowy.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Przedstawioną metodę stosuje się do wszystkich nawozów wymienionych w dyrektywie 76/116/EWG, które zawierają wyłącznie azot amoniakalny i azot mocznikowy.

3. ZASADA

Następujące oznaczenia są wykonywane na różnych porcjach roztworu pojedynczej próbki:

3.1. rozpuszczalny azot ogólny:

3.1.1. przy nieobecności azotanów bezpośrednio roztwarzaniem roztworu Kjeldahl'a,

3.1.2. w obecności azotanów, poprzez roztwarzanie Kjeldahl'a na podwielokrotnych częściach pobranych z roztworu po redukcji zgodnie z metodą Ulscha; amoniak jest oznaczany w obu przypadkach, jak opisano w metodzie 2.1;

3.2. rozpuszczalny azot ogólny, z wyjątkiem azotu azotanowego poprzez roztwarzanie Kjeldahl'a, po eliminacji azotu azotanowego w środowisku kwaśnym poprzez siarczan żelaza, amoniak jest oznaczany jak opisano w metodzie 2.1;

3.3. azotowy N, poprzez różnicę pomiędzypozycja. 3.1.2 i 3.2 lub pomiędzy rozpuszczalnym azotem ogólnym (pozycja 3.1.2) i sumą azotu amoniakalnego i azotu mocznikowego (pozycja. 3.4 + 3.5);

3.4. azot amoniakalny przez zimną destylację po lekkim zalkalizowaniu; amoniak jest otrzymywany w roztworze kwasu siarkowego i oznaczany jak w metodzie 2.1;

3.5. azot mocznikowy, albo:

3.5.1. przez przekształcenie stosując ureazę, w amoniak, który jest miareczkowany wzorcowym roztworem kwasu solnego,

3.5.2. grawimetrycznie przez ksanthydrol: współstrącony biuret może być liczony z azotem mocznikowym bez większego błędu, jego zawartość pozostaje ogólnie niska w wielkościach bezwzględnych w mieszankach nawozów,

3.5.3. różnicowo, według tabeli:

Przypadek	Azot azotanowy	Azot amoniakalny	Różnica
1	Nieobecny	Obecny	(3.1.1) – (3.4)
2	Obecny	Obecny	(3.2) – (3.4)

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda.

4.1. Siarczan potasu do analiz.

4.2. Proszek żelaza, zredukowany wodorem (zalecana ilość żelaza musi być zdolna do redukcji co najmniej 50 mg azotu azotanowego).

4.3. Azotan potasu do analizy.

4.4. Siarczan amonu do analizy.

4.5. Mocznik do analizy.

4.6. Roztwór kwasu siarkowego: 0,2 N.

4.7. Stężony roztwór wodorotlenku sodowego: około 30 % (wag) NaOH, wolny od amoniaku.

4.8. Wzorcowy roztwór wodorotlenku sodowego lub potasowego: 0,2 N, wolny od węglanów.

4.9. Kwas siarkowy o gęstości (d_{20} = 1,84).

4.10. Rozcieńczony kwas solny: 1: 1 objętościowo.

4.11. Kwas octowy: 96–100 %.

4.12. Roztwór kwasu siarkowego zawierający około 30 % H_2SO_4 (wag.), wolny od amoniaku.

4.13. Siarczan żelazawy, krystaliczny $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

4.14. Roztwór miareczkujący kwasu siarkowego: 0,1 N.

4.15. Alkohol oktylowy.

4.16. Nasycony roztwór węglanu potasu.

4.17. Sodowy lub potasowy roztwór wodorotlenku: 0,1 N.

4.18. Nasycony roztwór chlorku baru.

4.19. Roztwór węglanu wapnia: 10 % (wag.).

4.20. Kwas solny: 2 N.

4.21. Roztwór kwasu solnego: 0,1 N.

4.22. Roztwór ureazy.

Wykonać zawiesinę 0,5 g aktywnej ureazy w 100 ml wody destylowanej. Używając kwas solny 0,1 N (4,21), ustawić pH do 5,4, mierząc pH-metrem.

4.23. Ksanthydrol.

Roztwór 5 % w etanolu lub metanolu (pozycja 4.28) (nie używać produktów dających wysoką proporcję ciał nierozpuszczalnych). Roztwór może być przechowywany przez trzy miesiące, w dobrze zakorkowanej butli, z dala od światła.

4.24. Katalizator.

Tlenek miedzi (CuO): 0,3–0,4 g na oznaczenie lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi: 0,95–1,25 g na oznaczenie.

4.25. Granulki przeciw burzliwemu wrzeniu, z pumeksu, przemyte w kwasie solnym i wyprażone.

4.26. Roztwory wskaźników.

4.26.1. Mieszany wskaźnik.

Roztwór A: Rozpuścić 1 g czerwieni metylowej w 37 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0,1 N i dopełnić wodą do jednego litra.

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

Zmieszać jedną objętość A z dwiema objętościami B.

Niniejszy wskaźnik jest fioletowy w kwaśnych roztworach, szary w roztworach obojętnych i zielony w roztworach alkalicznych. Użyć 0,5 ml (10 kropli) niniejszego roztworu wskaźnika.

4.26.2. Wskaźnik czerwień metylowa.

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Dopełnić do 100 ml woda i przefiltrować, jeśli trzeba. Wskaźnik ten może być stosowany (cztery do pięciu kropel) zamiast powyższego.

4.27. Papierki wskaźnikowe.

Lakmusowy, bromotymolowy niebieski (lub inne czułe na pH 6–8).

4.28. Etanol lub metanol: roztwór 95 %.

5. APARATURA

5.1. Aparat destylacyjny

Patrz metoda 2.1.

5.2. Aparatura do oznaczania amoniakalnego azotu (pozycja 7.5.1).

Patrz metoda 2.6.1 i rysunek 6.

5.3. Aparatura do oznaczania azotu mocznikowego metodą ureazy (pozycja 7.6.1).

Patrz metoda 2.6.1 i rysunek 7.

5.4. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obr./min.).

5.5. pH-metr.

5.6. Aparatura szklana:

— pipety 2, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 ml,

— kolba Kjeldahl'a z długą szyjką 300 i 500 ml,

— kolby miarowe 100, 250, 500 i 1 000 ml,

— tygiel z filtrem ze spiekanego szkła, średnica porów, 5–15 μm,

— moździerze.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. METODY

7.1. **Przygotowanie roztworu do analizy**

Odważyć z dokładnością 1 mg, 10 g próbkę i przenieść do kolby miarowej 500-ml. Dodać 50 ml wody, a następnie 20 ml rozcieńczonego kwasu solnego (pozycja 4.10). Wstrząsnąć. Zostawić w spokoju, dopóki nie skończy się uwalnianie CO_2. Dodać 400 ml wody; wstrząsać przez pół godziny; dopełnić wodą do objętości, ujednorodnić, przefiltrować przez suchy filtr do suchego pojemnika.

7.2. **Azot ogólny**

7.2.1. *W nieobecności azotanów*

Odpipetować do 300-ml kolby Kjeldahl'a, część filtratu (pozycja 7.1), zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (pozycja 4.9), 0,4 g tlenku miedzi lub1,25 g siarczanu miedzi (pozycja 4.24), i kilka szklanych kulek do sterowania wrzeniem. Ogrzewać na początku umiarkowanie dla zapoczątkowania reakcji, dalej silniej do momentu aż ciecz stanie się bezbarwna lub lekko zielonkawa i pojawią się na pewno białe dymy. Po schłodzeniu przenieść roztwór do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć do około 500 ml wodą i dodać kilka granulek pumeksu (pozycja 4.25). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (pozycja 5.1) i przeprowadzić oznaczenie jak opisano w pozycji 7.1.1.2, metoda 2.6.1.

7.2.2. *W obecności azotanów*

Odpipetować do 500-ml kolby Kjeldahl'a, porcję filtratu (pozycja 7.1), zawierającą najwyżej 40 mg azotu azotanowego. Na tym etapie analizowanie całkowitej ilości azotu nie jest ważne. Dodać 10 ml kwasu siarkowego 30 % (pozycja 4.12), 5 g zredukowanego żelaza (pozycja 4.2), i niezwłocznie przykryć erlenmayerkę szkłem zegarkowym. Ogrzewać delikatnie do rozpoczęcia stabilnej niegwałtownej reakcji. W tym momencie przerwać podgrzewanie i odstawić kolbę na co najmniej trzy godziny w temperaturze otoczenia. Za pomocą wody, przenieść ilościowo ciecz do kolby miarowej 250-ml, zostawiając nierozpuszczone żelazo. Dopełnić kolbę wodą do kreski. Zamieszać gruntownie i przenieść pipetą precyzyjną do 300-ml kolby Kjeldahl'a, podwielokrotność filtratu, zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego(pozycja 4.9), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (pozycja 4.24) i kilka szklanych kulek do sterowania wrzeniem. Wpierw ogrzać delikatnie do rozpoczęcia roztwarzania, następnie podnieść temperaturę, aż ciecz stanie się bezbarwna lub lekko zielonkawa i pojawią się wyraźne białe dymy. Po schłodzeniu, przenieść ilościowo roztwór do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć wodą do około 500 ml, i dodać kilka granulek pumeksu (pozycja 4.25). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (pozycja 5.1) i kontynuować oznaczanie jak opisano w pozycji 7.1.1.2., metoda 2.6.1.

7.2.3. *Ślepa próba*

Wykonać ślepą próbę w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.2.4. *Wyrażenie wyniku*

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

gdzie:

a = ml wzorcowego 0,2N roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego (pozycja 4.8), użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (pozycja 4.6), 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,2 N,

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, (pozycja 4.8) użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej (pozycja. 7.2.1 lub 7.2.2).

7.3. **Azot ogólny z wyjątkiem azotu azotanowego**

7.3.1. *Analizowanie*

Odpipetować do 300-ml kolby Kjeldahl'a, podwielokrotność filtratu (pozycja 7.1), zawierającą najwyżej 50 mg azotu do oznaczenia. Rozcieńczyć do 100 ml wodą, dodać 5 g siarczanu żelazawego (pozycja 4.13), 20 ml stężonego kwasu siarkowego pozycja 4.9), i kilka szklanych kulek dla sterowania wrzeniem. Wpierw ogrzać delikatnie, następnie mocniej, do pojawienia się wyraźnych białych dymów. Kontynuować reakcję przez 15 minut. Przerwać grzanie, wprowadzić 0,4g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (pozycja 4.24) jako katalizator, i utrzymywać taką temperaturę, żeby emisja białych dymów zachodziła następne 10–15 minut. Po schłodzeniu, przenieść ilościowo roztwór z kolby Kjeldahl'a do kolby destylacyjnej aparatu (pozycja 5.1). Rozcieńczyć wodą do około 500 ml i dodać kilka granulek pumeksu (pozycja 4.2). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego i kontynuować oznaczanie jak opisano w pozycji 7.1.1.2., metoda 2.6.1.

7.3.2. *Ślepa próba*

Patrz pozycja 7.2.3.

7.3.3. *Wyrażenie wyniku*

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

gdzie:

a = ml wzorcowego 0,2 N roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego (pozycja 4.6), użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (pozycja 4.8), 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,2 N,

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,2 N, (pozycja 4.8) użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części.

7.4. **Azot azotanowy N**

Jest uzyskany jako różnica pomiędzy podpunktami:

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.3),

lub

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.5),

lub

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.6).

7.5. **Azot amoniakalny**

7.5.1. *Analizowanie*

Przenieść za pomocą pipety do suchej kolby aparatu destylacyjnego (pozycja 5.2), podwielokrotną część próbki filtratu (pozycja 7.1) zawierającą najwyżej 20 mg azotu. Zmontować aparat. Odpipetować, do 300 ml kolby Erlenmayera, 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,1 N (pozycja 4.14) i wystarczająco wody destylowanej, by poziom cieczy był w przybliżeniu 5 cm powyżej otworu rury zasilającej. Wprowadzić poprzez boczną szyjkę kolby reakcyjnej, wodę destylowaną tak, aby dopełnić objętość do 50 ml. Zamieszać. Dla zapobieżenia pienieniu podczas reakcji dodać kilka kropel alkoholu oktylowego (pozycja 4.15). Zalkalizować roztwór poprzez dodanie 50 ml nasyconego roztworu węglanu potasowego (pozycja 4.16) i niezwłocznie zacząć odpędzać amoniak w ten sposób uwolniony z zimnego roztworu. Silny strumień powietrza potrzebny w tym celu (przepływ około trzy litry na minutę) jest oczyszczany najpierw przez przepuszczenie kolby płuczące zawierające rozcieńczony kwas siarkowy i rozcieńczony wodorotlenek sodowy. Zamiast stosowania sprężonego powietrza, jest także możliwa praca z próżniową pompą wodą upewniwszy się, że rura wlotowa jest połączona w wystarczająco szczelny sposób do odbieralnika stosowanego w odpędzaniu amoniaku.

Oddzielenie amoniaku zachodzi całkowicie po trzech godzinach.

Pomimo to, upewnić się o tym przy zmianie kolby odbiorczej. Po zakończeniu operacji, oddzielić erlenmayerkę od aparatu, przemyć końcówkę rury i ścianki kolby małą ilością destylowanej wody. Miareczkować nadmiar kwasu wzorcowym roztworem wodorotlenku sodowego 0,1 N (pozycja 4.17).

7.5.2. *Ślepa próba*

Patrz pozycja 7.2.3.

7.5.3. *Wyrażenie wyniku*

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

gdzie:

a = ml wzorcowego 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego (pozycja 4.17), użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej przez odpipetowanie do 300 ml erlenmayerki aparatu (pozycja 5.2), 50 ml wzorcowego roztworu kwasu siarkowego 0,1 N (pozycja 4.14),

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,1 N, (pozycja 4.17) użytego w analizie próbki,

M = waga próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej do analizy.

7.6. **Azot mocznikowy**

7.6.1. *Metoda ureazy*

Przenieść za pomocą pipety do 500-ml kolby miarowej porcję filtratu (pozycja 7.1) zawierającą najwyżej 250 mg azotu mocznikowego. Do strącenia fosforanów dodać trochę nasyconego roztworu wodorotlenku baru (pozycja 4.18) do momentu gdy nie zachodzi dalsze strącanie. Następnie wyeliminować nadmiar jonów baru (i wszystkich rozpuszczonych jonów wapnia), za pomocą roztworu węglanu sodowego 10 % (pozycja 4.19). Pozwolić osadzić się osadowi, sprawdzić czy zaszło całkowite wytrącenie. Dopełnić do kreski, zamieszać i przefiltrować przez karbowany filtr. Odpipetować 50 ml filtratu do 300 ml kolby Erlenmayera aparatu (pozycja 5.3). Zakwasić filtrat kwasem solnym 2 N (pozycja 4.20) do pH 3 mierzonego za pomocą pH metru. Następnie podnieść pH do 5,4 wodorotlenkiem sodowym 0,1 N (pozycja 4.17). Aby uniknąć strat amoniaku podczas rozkładu ureazy, zamknąć erlenmayerkę korkiem wyposażonym w rozdzielacz i mały łapacz pęcherzyków, zawierający dokładnie 2 ml wzorcowego roztworu kwasu solnego 0,1 N (pozycja 4.21). Wprowadzić za poprzez lejek rozdzielacza 20 ml roztworu ureazy (pozycja 4.22) i odstawić na godzinę w temperaturze 20–25 °C. Następnie odpipetować 25 ml wzorcowego roztworu kwasu solnego 0,1 N (pozycja 4.2) do wkraplacza, pozwolić mu spłynąć do roztworu, i następnie przepłukać małą ilością wody. W ten sam sposób przenieść ilościowo zawartość odbieralnika zabezpieczającego do roztworu zawartego w erlenmayerce. Miareczkować nadmiar kwasu wzorcowym roztworem wodorotlenku sodowego 0,1 N (pozycja 4.17), do pH = 5,4, mierzonego pH-metrem.

U w a g i

1. Po strącaniu roztworami wodorotlenku baru i węglanu sodowego, dopełnić do kreski, przefiltrować i zneutralizować, tak szybko jak to możliwe.

2. Próba miareczkowania może być także przeprowadzona ze wskaźnikiem (pozycja 4.26), lecz punkt końcowy jest trudniejszy do uchwycenia.

7.6.2. *Ślepa próba*

Patrz pozycja 7.2.3.

7.6.3. *Wyrażenie wyniku*

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

gdzie:

a = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,1 N, użytego w ślepej próbie, przeprowadzonej dokładnie w takich samych warunkach jak analiza,

A = ml wzorcowego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego 0,1 N, użytego w analizie próbki,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej do analizy.

7.6.4. *Metoda grawimetryczna z ksanthydrolem*

Przenieść za pomocą pipety do zlewki 250 ml, podwielokrotną część próbki filtratu (pozycja 7.1) zawierającą najwyżej 20 mg mocznika. Dodać 40 ml kwasu octowego (pozycja 4.11). Mieszać szklanym prętem jedną minutę, odstawić wszystkie osady do osadzenia się przez pięć minut. Przefiltrować na płaskim złożu do 100 ml zlewki, przemyć kilkoma mililitrami kwasu octowego (pozycja 4.11), następnie dodawać do filtratu, kropla po kropli, 10 ml ksanthydrolu (pozycja 4.23), ciągle mieszając szklanym prętem. Odstawić do osadzenia się powstających osadów przez to połączenie, mieszać ponownie przez jedną lub dwie minuty. Odstawić na półtorej godziny. Przefiltrować przez szklany tygiel filtrujący, który był uprzednio wysuszony i zważony, lekko go wciskając; myć trzy razy 5 ml etanolu (pozycja 4.28) bez próby usuwania całego kwasu octowego. Umieścić tygiel z osadem w suszarce, trzymać w temperaturze 130 °C przez godzinę (nie przekraczać 145 °C). Ostudzić w eksykatorze i zważyć.

7.6.5. *Wyrażenie wyniku*

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

gdzie:

m = waga uzyskanego osadu, w gramach,

M = waga sprawdzanej próbki, w gramach, obecna w podwielokrotnej części pobranej do oznaczenia.

Wprowadzić poprawkę na ślepą próbę. Biuret, ogólnie mówiąc może być mierzony z azotem mocznikowym bez popełnienia większego błędu, ponieważ jego zawartość jest mała w wielkościach bezwzględnych w wieloskładnikowych nawozach.

7.6.6. *Metoda różnicowa*

Azot mocznikowy może być także obliczony jak wskazano w następującej tabeli:

Przypadek	N azotanowy	N amoniakalny	N mocznikowy
1	nieobecny	obecny	(7.2.4 – 7.5.3)
2	obecny	obecny	(7.3.3 – 7.5.3)

8. WERYFIKACJA WYNIKÓW

Przed każdym przeprowadzeniem analiz, sprawdzić czy aparatura pracuje poprawnie i że zastosowano właściwą metodę, wzorcowym roztworem włączając postacie azotu w proporcjach zbliżonych do analizowanej próbki. Niniejszy roztwór wzorcowy sporządza się ze wzorcowych roztworów azotanu potasu (pozycja 4.3), siarczanu amonu (pozycja 4.4) i mocznika (pozycja 4.5).

Metody 3

FOSFOR

Metody 3.1

EKSTRAKCJE

Metoda 3.1.1

EKSTRAKCJA FOSFORU ROZPUSZCZALNEGO W KWASACH MINERALNYCH

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w kwasach mineralnych.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Stosowany wyłącznie do fosforanowych nawozów wymienionych w załączniku I do dyrektywy 76/116/EWG.

3. ZASADA

Ekstrakcja fosforu w nawozach mieszaniną kwasu azotowego i kwasu siarkowego.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda.

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

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

5. WYPOSAŻENIE

Standartowe wyposażenie laboratoryjne.

5.1. Kolba Kjeldahl'a, o pojemności co najmniej 500 ml, lub 250-ml kolba kulista ze szklaną rurą tworzącą skraplacz.

5.2. Kolba miarowa 500-ml.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Zważyć z dokładnością 0,001 g, 2,5 g przygotowanej próbki i umieścić ją w suchej kolbie Kjeldahl'a.

7.2. **Ekstrakcja**

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

Gdy skończy się zapoczątkowana gwałtowna reakcja, powoli doprowadzić zawartość kolby do wrzenia i gotować przez 30 minut. Ostudzić i następnie ostrożnie dodać mieszając około 150 ml wody. Kontynuować gotowanie przez 15 minut.

Całkowicie schłodzić i przenieść ciecz ilościowo do 500 ml kolby miarowej. Dopełnić do objętości, zamieszać i przefiltrować przez suchy karbowany filtr, wolny od fosforanów, odrzucają c pierwszą porcję filtratu.

7.3. **Oznaczanie**

Oznaczanie fosforu prowadzić według metody 3.2 na podwielokrotnej części roztworu otrzymanego w taki sposób.

Metoda 3.1.2

EKSTRAKCJA ROZPUSZCZALNEGO FOSFORU W 2% KWASIE MRÓWKOWYM (20 g na litr)

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w 2 % kwasie mrówkowym (20 g/litr).

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wyłącznie miękkie naturalne fosforany.

3. ZASADA

W celu rozróżnienia pomiędzy twardymi naturalnymi fosforanami i miękkimi naturalnymi fosforanami, fosfor rozpuszczalny w kwasie mrówkowym jest ekstrahowany w specyficznych warunkach.

4. ODCZYNNIKI

4.1. Kwas mrówkowy, 2 % (20 g/litr).

Uwaga

Dodać 82 ml kwasu mrówkowego (stężenie 98–100 %; d_{20} = 1,22) do pięciu litrów destylowanej wody.

5. APARATURA

Standartowe wyposażenie laboratoryjne.

5.1. Kolba miarowa 500-ml (np. Stohmanna).

5.2. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obr./min.).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Odważyć z dokładnością 0,001 g, 5 g przygotowanej próbki i umieścić ją w suchej kolbie miarowej 500-ml Stohmanna (pozycja 5.1) z szeroką szyjką.

7.2. **Ekstrakcja**

Stale obracając kolbę w ręku dodać kwasu mrówkowego o temperaturze 20 ± 1 °C (pozycja 4.1) do około 1 cm poniżej kreski kolby i dopełnić do objętości. Zamknąć kolbę gumowym korkiem i wstrząsać 30 minut przy temperaturze 20 ± 2 °C na obrotowej wstrząsarce (pozycja 5.2).

Przefiltrować roztwór przez suchy karbowany filtr, wolny od fosforanów do suchego szklanego odbieralnika. Odrzucić pierwszą porcję filtratu.

7.3. **Oznaczanie**

Oznaczyć fosfor zgodnie z metodą 3.2 na podwielokrotnej części całkowicie klarownego roztworu filtratu.

Metoda 3.1.3

EKSTRAKCJA ROZPUSZCZALNEGO FOSFORU W 2% KWASIE CYTRYNOWYM (20 g na litr)

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w 2 % kwasie cytrynowym (20 g/litr).

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Tylko dla tomasyny (patrz załącznik I do dyrektywy).

3. ZASADA

Ekstrakcja fosforu z nawozu 2 % roztworem kwasu cytrynowego (20g/l) w danych warunkach.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda

4.1. 2 % roztwór kwasu cytrynowego (20 g/litr), przygotowany z krystalicznego, kwasu cytrynowego ($C_6H_8O_7 \cdot 7H_2O$).

Uwaga

Sprawdzić stężenie niniejszego roztworu kwasu cytrynowego przez zmiareczkowanie 10 ml tego ostatniego, wzorcowym roztworem wodorotlenku sodowego 0,1 N, używając fenoloftaleiny jako wskaźnika.

Jeśli roztwór jest prawidłowy musi być zużyte 28,55 ml wzorcowego roztworu.

5. APARATURA

5.1. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obrotów na minutę).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Analiza jest prowadzona na produkcie otrzymanym po starannym wymieszaniu oryginalnej próbki dla zapewnienia jej jednorodności. Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Odważyć z dokładnością 0,001 g, 5 g przygotowanej próbki i umieścić ją w suchej kolbie z dostatecznie szeroką szyjką, o pojemności 600 ml, wstrząsając całkowicie ciecz.

7.2. **Ekstrakcja**

Dodać 500 ± 1 ml roztworu kwasu cytrynowego o temperaturze 20 ± 1 °C. Przy dodawaniu pierwszych mililitrów odczynnika wstrząsać energicznie, ręcznie kolbę dla powstrzymania tworzenia się grudek i zapobieżenia przylepianiu się substancji do ścianek. Zamknąć kolbę gumowym korkiem i wstrząsać na obrotowej wstrząsarce (pozycja 5.1) dokładnie 30 minut w temperaturze 20 ± 2 °C.

Przefiltrować niezwłocznie roztwór przez suchy karbowany filtr, wolny od fosforanów do suchego szklanego odbieralnika, odrzucając pierwsze 20 ml filtratu. Kontynuować filtrowanie do uzyskania wystarczającej ilości filtratu do przeprowadzenia oznaczenia fosforu.

7.3. **Oznaczanie**

Oznaczanie ekstrahowanego fosforu prowadzić według metody 3.2 na podwielokrotnej części roztworu otrzymanego w taki sposób.

Metoda 3.1.4

EKSTRAKCJA FOSFORU ROZPUSZCZALNEGO W NEUTRALNYM CYTRYNANIE AMONOWYM

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w neutralnym cytrynianie amonowym.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wszystkie nawozy w odniesieniu, do których rozpuszczalność w neutralnym cytrynianie amonowy jest ustanowiona (patrz załącznik I do dyrektywy 76/116/EWG).

3. ZASADA

Ekstrakcja fosforu w temperaturze 65 °C za pomocą roztworu neutralnego cytrynianu amonowego (pH 7) w specyficznych warunkach.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda.

4.1. Neutralny roztwór cytrynianu amonu (pH 7).

Niniejszy roztwór musi zawierać 185 g na litr krystalicznego kwasu cytrynowego i posiadać ciężar właściwy 1,09 w 20 °C i pH równe 7.

Odczynnik przygotowuje się następująco.

Rozpuścić 370 g krystalicznego kwasu cytrynowego ($C_6H_8O_7 \cdot 7H_2O$) w około 1,5 litra wody i sporządzić w przybliżeniu neutralny roztwór przez dodanie 345 ml roztworu wodorotlenku amonu (28–29 % NH_3). Jeśli stężenie NH_3 jest mniejsze niż 28 %, dodać odpowiednio większą ilość roztworu wodorotlenku amonu i rozcieńczyć kwas cytrynowy w odpowiednio mniejszej ilości wody.

Schłodzić i ustawić dokładnie odczyn neutralny roztworu, trzymając elektrody pH-metru zanurzone w roztworze. Dodać amoniaku o zawartości 28–29 % NH_3, kropla po kropli, ciągle mieszając (mieszadłem mechanicznym) do uzyskania wartości pH dokładnie równej 7 w temperaturze 20 °C. W tym punkcie dopełnić do objętości dwóch litrów i sprawdzić pH ponownie. Odczynnik przechowywać w zamkniętym pojemniku i sprawdzać wartość pH w regularnych odstępach czasu.

5. APARATURA

5.1. Zlewka dwulitrowa.

5.2. pH-metr.

5.3. Kolba Erlenmayera 200 lub 250-ml.

5.4. Kolba miarowa 500-ml i kolba miarowa 2 000-ml.

5.5. Łaźnia wodna ustawiona termostatycznie na 65 °C, wyposażona w odpowiednie mieszadło (patrz rysunek 8).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Przenieść 1 lub 3 g analizowanego nawozu (patrz załącznik I A i B do dyrektywy) do 200 lub 250-ml kolby Erlenmeyera zawierającej 100 ml roztworu cytrynianu amonowego, uprzednio ogrzanego do 65 °C.

7.2. **Analiza roztworu**

Zakorkować kolbę Erlenmeyera i wstrząsnąć w celu uzyskania zawiesiny nawozu bez tworzących się grudek. Wyjąć korek na chwilę, w celu wyrównania ciśnienia i zamknąć ponownie kolbę Erlenmeyera. Umieścić kolbę w łaźni wodnej ustawionej na ogrzanie zawartości kolby dokładnie do 65 °C i podłączyć ją do mieszadła (patrz rysunek 8). Podczas mieszania poziom zawiesiny w kolbie musi pozostawać stale poniżej poziomu wody w łaźni wodnej [1]. Mieszanie mechaniczne wyregulować tak, by zapewnić całkowite wymieszanie zawiesiny.

Po mieszaniu przez dokładnie jedną godzinę, wyjąć kolbę Erlenmeyera z łaźni wodnej.

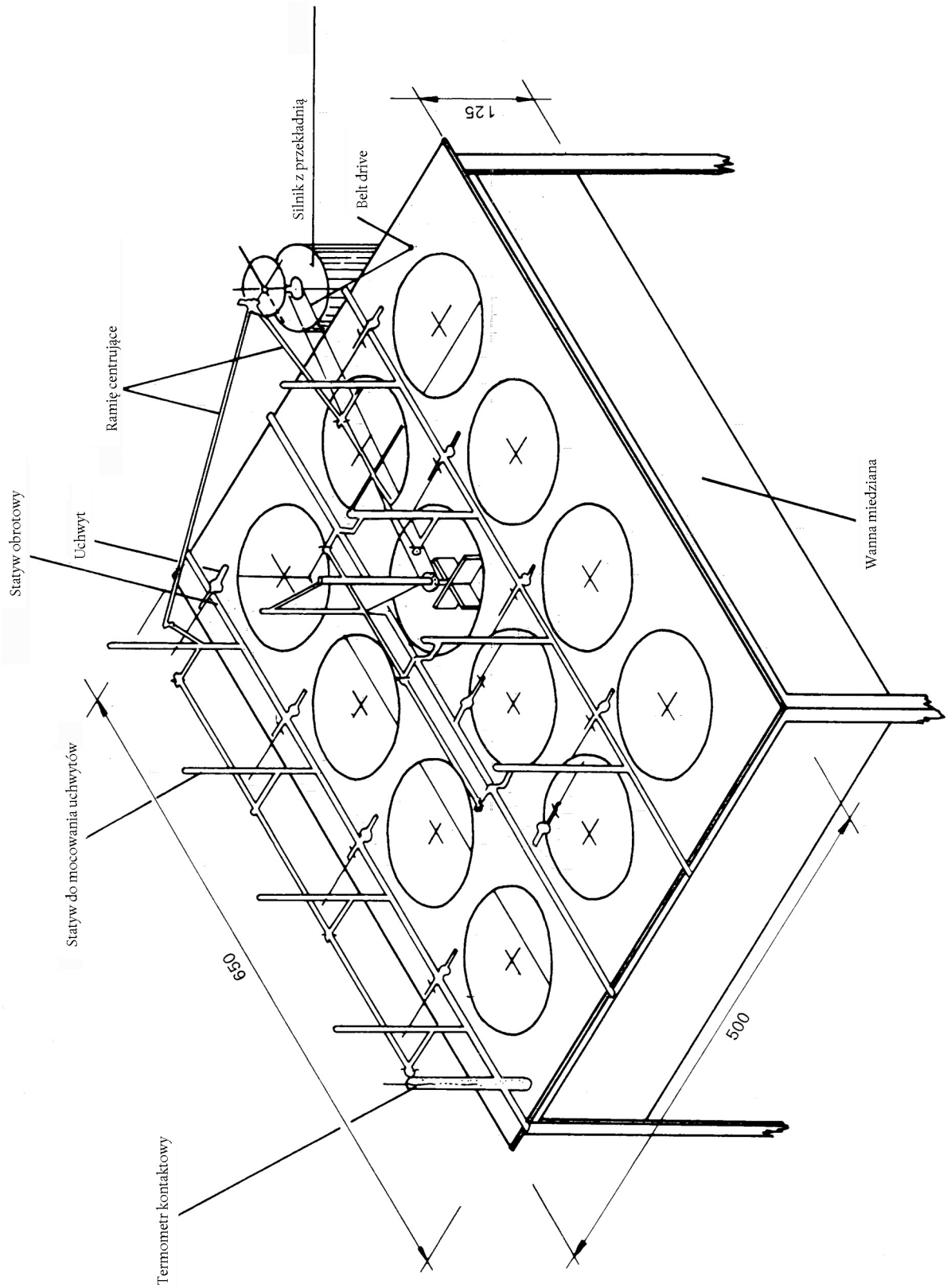
Ostudzić niezwłocznie pod bieżącą wodą do temperatury otoczenia i, niezwłocznie przenieść ilościowo zawartość kolby Erlenmeyera do kolby miarowej 500-ml strumieniem wody (tryskawka). Dopełnić wodą do objętości. Wymieszać całkowicie. Przefiltrować przez suchy karbowany filtr (średni, wolny od fosforanów) do suchego pojemnika, odrzucając pierwszą część filtratu (około 50 ml).

W ten sposób otrzyma się około 100 ml klarownego filtratu.

7.3. **Oznaczanie**

Oznaczyć zawartość fosforu w ekstrakcie w ten sposób otrzymanym zgodnie z metodą 3.2.

[1] Jeśli mieszadło mechaniczne nie jest osiągalne, kolba może być wstrząsana ręcznie co pięć minut.


Silnik z przekładnią
Belt drive
125
Ramię centrujące
Statyw obrotowy
Uchwyt
Wanna miedziana
Statyw do mocowania uchwytów
650
500
Termometr kontaktowy

Rysunek 8

Metody 3.1.5

EKSTRAKCJA ALKALICZNYM CYTRYNIANEM AMONOWYM

Metoda 3.1.5.1

Ekstrakcja rozpuszczalnego fosforu zgodnie z metodą Petermanna przy 65 °C

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym cytrynianie amonowym.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wyłącznie do osadu dwuhydratu fosforanu dwuwapniowego ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) diwodnego.

3. ZASADA

Ekstrakcja fosforu w temperaturze 65 °C z roztworu alkalicznego cytrynianu amonu (Petermann) w specyficznych warunkach.

4. ODCZYNNIKI

Woda destylowana lub demineralizowana posiadająca takie same właściwości jak woda destylowana.

4.1. Roztwór Petermanna.

4.2. Właściwości

Kwas cytrynowy ($C_6H_8O_7 \cdot 7H_2O$): 173 g na litr

Amoniak: 42 g na litr azotu amoniakalnego

pH pomiędzy 9,4 i 9,7.

Przygotowanie z cytrynianu diamonowego

Rozpuścić 931 g cytrynianu diamonowego (masa cząsteczkowa 226,19) w około 3500 ml wody, w pięciolitrowej standardowej kolbie. Wstawić do łaźni z bieżącą wodą, wymieszać, schłodzić i dodać małą ilość amoniaku. Dla przykładu, dla d_4^{20} = 0,906 odpowiadającemu stężeniu wagowemu 20,81% azotu amoniakalnego, należy użyć 502 ml roztworu amoniaku. Ustawić temperaturę roztworu 20 °C, dopełnić do objętości destylowaną wodą. Wymieszać.

Przygotowanie z kwasu cytrynowego i amoniaku

Rozpuścić 865 g kwasu cytrynowego jednowodnego w około 2500 ml destylowanej wody w pojemniku o pojemności około pięciu litrów. Umieścić pojemnik w łaźni lodowej i dodawać w małych ilościach, ciągle wstrząsając, roztwór amoniaku, używając wkraplacza, którego nóżka jest zanurzona w roztworze kwasu cytrynowego. Dla przykładu, dla d_4^{20} = 0,906 odpowiadającemu stężeniu wagowemu 20,81% azotu amoniakalnego, należy użyć 1 114 ml roztworu amoniaku. Ustawić temperaturę roztworu 20 °C, przenieść do pięciolitrowej standardowej kolby, dopełnić do objętości destylowaną wodą i wymieszać.

Sprawdzić zawartość azotu amoniakalnego jak następuje:

Przenieść 25 ml roztworu do 250-ml kolby miarowej i dopełnić do objętości wodą destylowaną. Wymieszać. Oznaczyć azot amoniakalny zawarty w 25 ml niniejszego roztworu według metody 2.1. Jeśli roztwór jest prawidłowy zużywa się 15 ml 0,5 N H_2SO_4.

Jeśli stężenie azotu amoniakalnego jest większe niż 42 g na litr, NH_3 odpędza się strumieniem obojętnego gazu lub przez umiarkowane ogrzewanie, by powtórnie sprowadzić pH do 9,7. Wykonać drugie oznaczenie.

Jeśli stężenie azotu amoniakalnego jest mniejsze niż 42 g na litr, konieczne jest dodanie wagowej ilości roztworu amoniaku:

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

lub objętości $V = \frac{M}{0{,}906}$ przy 20 °C.

Jeśli V jest mniejsze niż 25 ml, dodać to bezpośrednio do kolby pięciolitrowej wraz z naważką V × 0,173 g sproszkowanego kwasu cytrynowego.

Jeśli V jest większe niż 25 ml, wygodniej jest sporządzić nowy litr odczynnika w następujący sposób:

Odważyć 173 g kwasu cytrynowego. Rozpuścić go w 500 ml wody. Biorąc pod uwagę wskazane środki ostrożności, dodać nie więcej niż 225 + V × 1 206 ml roztworu amoniaku, który był używany do przygotowania pięciu litrów odczynnika. Dopełnić do objętości wodą. Zamieszać.

Wymieszać niniejszy litr z 4 975 ml uprzednio przygotowanego.

5. APARATURA

5.1. Łaźnia wodna dająca ustawić temperaturę 65 ± 1 °C.

5.2. Kolba miarowa 500-ml (np.: Stohmanna).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Odważyć z dokładnością 0,001 g, 1 g przygotowanej próbki i przenieść go do 500 ml kolby miarowej (pozycja 5.2).

7.2. **Ekstrakcja**

Dodać 200 ml alkalicznego roztworu cytrynianu amonowego (pozycja 4.1). Zamknąć kolbę i wstrząsać ręcznie, energicznie kolbę dla powstrzymania tworzenia się grudek i zapobieżenia przylepianiu się substancji do ścianek.

Umieścić kolbę w łaźni wodnej ustawionej na 65 °C wstrząsać co pięć minut w ciągu pierwszej pół godziny. Po każdym wstrząśnięciu unieść korek dla wyrównania ciśnienia. Poziom wody w łaźni wodnej musi być powyżej poziomu roztworu w kolbie. Pozostawić kolbę w łaźni wodnej na dalszą godzinę w temperaturze 65 °C i wstrząsać co 10 minut. Wyjąć kolbę, schłodzić do temperatury około 20 °C, dopełnić do objętości 500 ml wodą. Wymieszać i przefiltrować przez suchy karbowany sączek papierowy, wolny od fosforanów, odrzucając pierwszą porcję filtratu.

7.3. **Oznaczanie**

Oznaczyć fosfor zgodnie z metodą 3.2 na podwielokrotnej części roztworu filtratu, otrzymanego w ten sposób.

Metoda 3.1.5.2

Ekstrakcja rozpuszczalnego fosforu zgodnie z metodą Petermanna w temperaturze otoczenia

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w zimnym alkalicznym cytrynianie amonowym.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wyłącznie do rozdrobnionych fosforanów.

3. ZASADA

Ekstrakcja fosforu w temperaturze około 20 °C w alkalicznym roztworze cytrynianu amonowego (roztwór Petermanna) w specyficznych warunkach.

4. ODCZYNNIK

Patrz metoda 3.1.5.1.

5. APARATURA

5.1. Standartowe wyposażenie laboratoryjne, i 250 -ml kolba miarowa (Stohmanna).

5.2. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obrotów na minutę).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Zważyć z dokładnością 0,001 g, 2,5 g przygotowanej próbki i umieścić ją w kolbie miarowej 250-ml (pozycja 5.1).

7.2. **Ekstrakcja**

Dodać trochę roztworu Petermanna o temperaturze 20 °C, wstrząsać bardzo mocno dla powstrzymania tworzenia się grudek i zapobieżenia przylepianiu się substancji do ścianek kolby. Dopełnić do kreski roztworem Petermann'a i zamknąć kolbę gumowym korkiem.

Wstrząsać przez dwie godziny na wstrząsarce obrotowej (pozycja 5.2). Przefiltrować niezwłocznie przez suchy, karbowany filtr, wolny od fosforanów, do suchego pojemnika, odrzucając pierwszą porcje filtratu.

7.3. **Oznaczanie**

Oznaczyć fosfor zgodnie z metodą 3.2 na podwielokrotnej części roztworu filtratu, otrzymanego w ten sposób.

Metoda 3.1.5.3

Ekstrakcja rozpuszczalnego fosforu w alkalicznym cytrynianie amonowym Joulie

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym cytrynianie amonowym Joulie.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wszystkie proste i wieloskładnikowe fosforowe nawozy, w których fosfor występuje w postaci glinowo-wapniowej.

3. ZASADA

Ekstrakcja poprzez energiczne wstrząsanie alkalicznego roztworu cytrynianu amonowego o określonych właściwościach (gdzie stosowne w obecności oksyny) w temperaturze około 20 °C.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda.

4.1. Alkaliczny roztwór cytrynianu amonu Joulie.

Niniejszy roztwór zawiera 400 g kwasu cytrynowego 153 g NH_3 na litr. Jego zawartość wolnego amoniaku jest około 55 g na litr. Przygotowuje go się jedną z opisanych poniżej metod.

4.1.1. W kolbie miarowej jednolitrowej, rozpuścić 400 g kwasu cytrynowego ($C_6H_8O_7 \cdot 7H_2O$) w około 600 ml amoniaku (d_{20} = 0,925, np. 200 g NH_3 na litr). Kwas cytrynowy dodawać stopniowo w ilościach 50–80 g utrzymując temperaturę poniżej 50 °C. Dopełnić do objętości jednego litra amoniakiem.

4.1.2. W jednolitrowej kolbie miarowej rozpuścić 432 g dizasadowego cytrynianu amonowego ($C_6H_{14}N_2O_7$) w 300 ml wody. Dodać 440 ml amoniaku (d_{20} = 0,925). Dopełnić wodą do objętości jednego litra.

Uwaga

Sprawdzenie całkowitej zawartości amoniaku.

Pobrać próbkę 10-ml roztworu cytrynianu I umieścić w 250 ml kolbie. Dopełnić do objętości wodą. Oznaczyć zawartość azotu amoniakalnego na 25 ml tego roztworu zgodnie z metodą 2.1.

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

Przy tych warunkach, odczynnik musi być skorygowany, gdy liczba mililitrów na miareczkowanie leży pomiędzy 17,7 i 18 ml.

Jeśli tak nie jest, dodać 4,25 ml amoniaku (d_{20} = 0,925) na każde 0,1 ml poniżej 18 ml, wskazanych powyżej.

4.2. Sproszkowana 8-hydroksychinolina (oksyna).

5. APARATURA

5.1. Standartowe laboratoryjne wyposażenie i mały moździerz, szklany lub porcelanowy z tłuczkiem.

5.2. Kolby miarowe 500 ml.

5.3. Kolba miarowa 1000ml.

5.4. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obrotów na minutę).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Odważyć z dokładnością 0,0005 g, 1 g przygotowanej próbki i umieścić w małym moździerzu. Dodać około 10 kropli cytrynianu (pozycja 4.1) do zwilżenia jej i rozkruszyć bardzo starannie tłuczkiem.

7.2. **Ekstrakcja**

Dodać 20 ml cytrynianu amonowego (pozycja 4.1) i wymieszać na pastę, odstawić do osadzenia na około jedną minutę.

Zdekantować ciecz do kolby miarowej 500 ml odcedzając cząstki, które mogły ujść z poprzedniego wilgotnego rozdrabniania. Dodać 20 ml roztworu cytrynianu (pozycja 4.1) do pozostałości, zmielić jak wyżej i zdekantować ciecz do kolby miarowej. Powtórzyć proces cztery razy, tak, że pod koniec piątego okresu czasu, wszystkie produkty były wlane do kolby. Całkowita ilość cytrynianu użytego do tych procesów wynosi około 100 ml.

Spłukać tłuczek i moździerz nad kolbą miarową za pomocą 40 ml wody destylowanej.

Zakorkowaną kolbę wstrząsać trzy godziny na obrotowej wstrząsarce (pozycja 5.4).

Odstawić kolbę na 15–16 godzin, wytrząsać ją ponownie przez trzy godziny w tych samych warunkach. Utrzymywać w ciągu całego procesu temperaturę 20 ± 2 °C.

Dopełnić do kreski miarowej destylowaną wodą. Filtrować przez suchy filtr, odrzucić pierwszą porcję filtratu i zebrać klarowny filtrat do suchej kolby.

7.3. **Oznaczanie**

Oznaczyć fosfor zgodnie z metodą 3.2 na podwielokrotnej części roztworu filtratu, otrzymanego w ten sposób.

8. DODATEK

Zastosowanie oksyny czyni możliwym użycie tej metody do nawozów zawierających magnez. Użycie jej jest zalecane, gdy stosunek magnezu i bezwodnika fosforowego jest większy od 0,03 ($Mg/P_2O_5 > 0,03$). Jeśli zachodzi taki przypadek, dodać 3 g oksyny do zwilżonej próbki do analizy. Użycie oksyny pod nieobecność magnezu nie jest ponadto w stanie zakłócić dalsze oznaczenie. Jednakże, wiedząc o braku magnezu, nie należy używać oksyny.

Metoda 3.1.6

EKSTRAKCJA FOSFORU ROZPUSZCZALNEGO W WODZIE

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w wodzie.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wszystkie nawozy, włączając wieloskładnikowe nawozy, gdzie musi być oznaczony fosfor rozpuszczalny w wodzie.

3. ZASADA

Ekstrakcja w wodzie poprzez wstrząsanie w specyficznych warunkach.

4. ODCZYNNIK

Woda destylowana lub demineralizowana.

5. APARATURA

5.1. Kolba miarowa 500-ml (np.: Stohmanna).

5.2. Obrotowa wstrząsarka (35–40 obr./min.).

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Odważyć z dokładnością 0,001 g, 5 g przygotowanej próbki i umieścić w kolbie miarowej 500-ml (pozycja 5.1).

7.2. **Ekstrakcja**

Dodać do kolby 450 ml wody, której temperatura jest pomiędzy 20 i 25 °C.

Wytrząsać na wstrząsarce obrotowej (pozycja 5.2) przez 30 minut.

Następnie dopełnić wodą do kreski, wymieszać całkowicie poprzez wstrząsanie i przefiltrować przez suchy karbowany sączek, wolny od fosforanów do suchego pojemnika.

7.3. **Oznaczanie**

Oznaczyć fosfor zgodnie z metodą 3.2 na podwielokrotnej części roztworu filtratu, otrzymanego w ten sposób.

Metoda 3.2

OZNACZANIE EKSTRAHOWANEGO FOSFORU

(Metoda grawimetryczna z użyciem fosfomolibdenianu chinoliny)

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania fosforu w ekstraktach z nawozów.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Metoda ma zastosowanie dla wszystkich ekstraktów nawozów ([1]) dla oznaczania różnych postaci fosforu.

3. ZASADA

Po możliwej hydrolizie postaci fosforu innych niż ortofosforany, jony ortofosforanowe są strącane w kwaśnym środowisku w postaci fosfomolibdenianu chinoliny.

Po filtracji i przemyciu, osad jest suszony w 250 °C i ważony.

W wyżej wzmiankowanych warunkach, nie jest wywierane działanie zakłócające poprzez związki mogące występować w roztworze (mineralne i organiczne kwasy, jony amoniowe, rozpuszczalne krzemiany itp.) jeśli do strącania stosuje się odczynnik oparty na sodowym molibdenianie lub molibdenianie amonowym.

4. ODCZYNNIKI

Woda destylowana lub demineralizowana.

4.1. Stężony kwas azotowy (d_{20} = 1,40).

4.2. Przygotowanie odczynnika.

4.2.1. Przygotowanie odczynnika opartego na molibdenianie sodowym.

Roztwór A: Rozpuścić 70 g molibdenianu sodowego diwodnego w 100 ml destylowanej wody.

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

Roztwór C: Wymieszać roztwór A z roztworem B dla uzyskania roztworu C.

Roztwór D: Do 50 ml wody destylowanej dodać 35 ml stężonego kwasu azotowego (pozycja 4.1), następnie 5 ml świeżo destylowanej chinoliny. Dodać ten roztwór do roztworu C, całkowicie wymieszać i odstawić na noc w ciemności. Następnie dopełnić do 500 ml wodą destylowaną, zamieszać ponownie i przefiltrować przez lejek z filtrem ze spiekanego szkła (pozycja 5.6).

4.2.2. Przygotowanie odczynnika opartego na molibdenianie amonowym.

Roztwór A: W 300 ml wody destylowanej rozpuścić 100 g molibdenianu amonowego delikatnie ogrzewając i mieszając od czasu do czasu.

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

([1]) Fosfor rozpuszczalny w kwasach mineralnych, fosfor rozpuszczalny w wodzie, fosfor rozpuszczalny w roztworach cytrynianu amonu, fosfor rozpuszczalny w 2 % kwasie cytrynowym i fosfor rozpuszczalny w 2 % kwasie mrówkowym.

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

Roztwór D: Powoli nalewać, dobrze mieszając, roztwór A do roztworu B. Po całkowitym wymieszaniu dodać roztwór C do tej mieszaniny i dopełnić do jednego litra. Odstawić na dwa dni i ciemnym miejscu i przefiltrować przez lejek z filtrem ze spiekanego szkła (pozycja 5.6).

Odczynniki 4.2.1 i 4.2.2 mogą być stosowane w ten sam sposób; oba muszą być przechowywane w ciemnym miejscu w zakorkowanych butlach polietylenowych.

5. APARATURA

5.1. Standardowe laboratoryjne wyposażenie i 500-ml kolba Erlenmeyera z szeroką szyjką.

5.2. Kalibrowane pipety 10,25 i 50 ml.

5.3. Tygiel filtracyjny o porowatości 5-20 *μ*.

5.4. Kolba Buchnera.

5.5. Suszarka regulowana 250 ± 10 °C.

5.6. Lejek z filtrem ze spiekanego szkła o porowatości 5 do 20 μ.

6. PROCEDURA

6.1. **Obróbka roztworu**

Za pomocą pipety pobrać podwielokrotną część ekstraktu nawozu (patrz tabela 2) zawierającą około 0,01 g P_2O_5 i wlać do 500-ml kolby Erlenmeyera. Dodać 15 ml stężonego kwasu azotowego ([1]) (pozycja 4.1) i rozcieńczyć wodą do około 100 ml.

Tabela 2

Oznaczenie podwielokrotnych części roztworów fosforanów

% P_2O_5 w nawozie	% P w nawozie	Próbka, do analizy (g)	Rozcieńczenie (do ml)	Próbka, (ml)	Rozcieńczenie (do ml)	Próbka, do strącania (ml)	Fosfomolibdenian chinoliny przelicznik (F), w % P_2O_5	Fosfomolibdenian chinoliny przelicznik (F'), w % 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 gdy roztwór do stracania zawiera więcej niż 15 ml roztworu cytrynianu (obojętny cytrynian, Petermanna lub Joulie'ego alkaliczny cytrynian).

6.2. **Hydroliza**

Jeżeli w roztworze podejrzewa się obecność metafosforanów, pirofosforanów lub polifosforanów przeprowadza się hydrolizę jak następuje:

Doprowadzić zawartość kolby Erlenmeyera powoli do wrzenia i utrzymywać w tej temperaturze do ukończenia hydrolizy (zwykle zabiera to jedną godzinę). Zwrócić uwagę, by zapobiec stratom przez wypryskiwanie i nadmierne parowanie, mogące zmniejszyć początkową objętość więcej niż o połowę, poprzez zamontowanie powrotnego skraplacza. Po hydrolizie dopełnić do początkowej objętości destylowaną wodą.

6.3. **Suszenie i ważenie tygla**

Wysuszyć tygiel filtracyjny (pozycja 5.3) przez co najmniej 15 minut w suszarce ustawionej na 250 ± 10 °C. Zważyć po ostygnięciu w eksykatorze.

6.4. **Strącanie**

Kwaśny roztwór zawarty w kolbie Erlenmeyera podgrzać do rozpoczęcia wrzenia i rozpocząć strącanie fosfomolibdenianu chinoliny poprzez dodanie 40 ml odczynnika strącającego (odczynnik 4.2.1 lub 4.2.2) [1] kropla po kropli, ciągle mieszając. Umieścić kolbę Erlenmeyera w łaźni parowej, zostawić na 15 minut, wstrząsnąć od czasu do czasu. Roztwór musi być przefiltrowany niezwłocznie po schłodzeniu.

6.5. **Filtrowanie i mycie**

Filtrować roztwór pod próżnią przez dekantację. Przemyć osad w kolbie Erlenmeyera za pomocą 30 ml wody. Zdekantować i przefiltrować roztwór. Powtórzyć ten proces pięć razy. Ilościowo przenieść resztę osadu do tygla, przemywając wodą. Myć cztery razy 20 ml wody, pozwalając cieczy wsiąknąć w tygiel przed każdym dodaniem. Wysuszyć całkowicie osad.

6.6. **Suszenie i ważenie**

Przetrzeć tygiel z zewnątrz papierem filtracyjnym. Umieścić tygiel w suszarce i go do uzyskania stałej wagi w temperaturze 250 °C (pozycja 5.5) (zwykle 15 minut); ostudzić w eksykatorze do temperatury otoczenia i szybko zważyć.

6.7. **Ślepa próba**

Dla każdej serii oznaczeń przeprowadzić ślepą próbę używając tylko odczynników i rozpuszczalników w proporcjach stosowanych w ekstrakcji (roztwór cytrynianu itd.) i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

6.8. **Weryfikacja**

Przeprowadzić oznaczenie używając podwielokrotną część roztworu fosforanu diwodoropotasowego zawierającego 0,01 g P_2O_5.

[1] Do strącania roztworów fosforu zawierających więcej niż 15 ml roztworu cytrynianu (obojętny, Petermanna lub Joulie) które zostały zakwaszone 21 ml stężonego kwasu azotowego (patrz przypis dopozycja 6.1) stosując 80 ml odczynnika strącającego.

7. WYRAŻENIE WYNIKU

Jeśli próbki do analizy i rozcieńczenia pokazane w tabeli 2 są stosowane, obowiązuje następujący wzór:

% P w nawozie = (A – a) × F'

lub

% P_2O_5 w nawozie = (A – a) × F

gdzie:

A = waga, w gramach, fosfomolibdenianu chinoliny,

a = waga, w gramach, fosfomolibdenianu chinoliny, uzyskanego w ślepej próbie,

F i F' = współczynniki podane w dwóch ostatnich kolumnach tabeli 2.

Dla próbek do analizy i rozcienczeń różnych od podanych w tabeli 2, stosuje się następujące wzory:

$$\% \text{ PO w nawozie} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

lub

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

gdzie:

f i f' = przeliczniki przekształcenia fosfomolibdenianu chinoliny w P_2O_5 = 0,032074, (f) lub w P = 0,013984 (f').

D = współczynnik rozcieńczenia.

M = waga, w gramach, analizowanej próbki.

Metoda 4

POTAS

Metoda 4.1

OZNACZANIE POTASU ROZPUSZCZALNEGO W WODZIE

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania potasu rozpuszczalnego w wodzie.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wszystkie potasowe nawozy wymienione w załączniku I do dyrektywy 76/116/EWG.

3. ZASADA

Potas w próbce poddawanej analizie poddaje się rozpuszczeniu w wodzie. Po wyeliminowaniu lub związaniu substancji mogących zakłócać oznaczenie ilościowe, potas jest wytrącany w lekko alkalicznym środowisku w postaci czterofenyloboranu potasu.

4. ODCZYNNIKI

Woda destylowana lub demineralizowana.

4.1. Formaldehyd.

Roztwór formaldehyd od 25–35%.

4.2. Chlorek potasu do analizy.

4.3. Roztwór wodorotlenku sodowego: 10 N.

Zwrócić uwagę, by zapewnić użycie tylko wolnego od potasu wodorotlenku sodowego.

4.4. Roztwór wskaźnika.

Rozpuścić 0,5 g fenoloftaleiny w 90% etanolu I dopełnić do objętości 100 ml.

4.5. Roztwór EDTA.

Rozpuścić 4 g diwodnej disodowej soli kwasu etylenodiaminoczterooctowego w wodzie w 100 ml kolbie miarowej. Dopełnić do objętości i wymieszać.

Przechowywać niniejszy odczynnik w plastikowym pojemniku.

4.6. Roztwór STPB.

Rozpuścić 32,5 g tetrafenyloboranu sodowego w 480 ml wody, dodać 2 ml roztworu wodorotlenku sodowego (pozycja 4.3) i 20 ml roztworu chlorku magnezowego (100 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ na litr).

Mieszać 15 minut i filtrować przez drobny, bezpopiołowy filtr.

Przechowywać niniejszy odczynnik w plastikowym pojemniku.

4.7. Ciecz do przemywania.

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

4.8. Woda bromowa.

Nasycony roztwór bromu w wodzie.

5. APARATURA

5.1. 1000-ml kolba miarowa.

5.2. Zlewka 250-ml.

5.3. Tygiel filtracyjny o porowatości 5–20 μ.

5.4. Suszarka regulowana o temperaturze 120 ± 10 °C.

5.5. Eksykator.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

W przypadku soli potasu, próbkę zmielić wystarczająco drobno w celu uzyskania reprezentatywnej próbki do analizy. Dla takich produktów zastosować metodę (pozycja. 1 ust. 6 lit. a).

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Odważyć, z dokładnością 0,001 g, 10 g przygotowywanej próbki (5 g dla soli potasu zawierających więcej niż 50 % tlenku potasu). Umieścić niniejszą próbkę w 600 ml zlewce z około 400 ml wody.

Doprowadzić do wrzenia, gotować przez 30 minut. Schłodzić, przenieść ilościowo do kolby miarowej 1000-ml, dopełnić do objętości, wymieszać i przefiltrować do suchego odbieralnika. Odrzucić pierwsze 50 ml filtratu (patrz pozycja 7.6, uwaga w sprawie procedury).

7.2. **Przygotowanie podwielokrotnej części do strącania**

Przenieść za pomocą pipety podwielokrotną część filtratu zawierającą 25–50 mg potasu (patrz tabela 3) i umieścić ją w zlewce 250-ml. Jeśli wymagane, dopełnić do 50 ml wodą.

Dla usunięcia jakichkolwiek zakłóceń, dodać 10 ml roztworu EDTA (pozycja 4.5), kilka kropli roztworu fenoloftaleiny (pozycja 4.4) i wmieszać, kropla po kropli, roztwór wodorotlenku sodowego (pozycja 4.3) do zmiany barwy na czerwoną, następnie dodać kilka kropli więcej wodorotlenku sodowego dla zapewnienia nadmiaru (zwykle 1 ml wodorotlenku sodowego jest wystarczający do zneutralizowania próbki i zapewnienia nadmiaru).

Dla wyeliminowania większości amoniaku [patrz pozycja 7.6 lit. b), uwaga w sprawie procedury], gotować powoli przez 15 minut.

Jeśli konieczne, dodać wody do uzyskania objętości 60 ml.

Doprowadzić roztwór do wrzenia, zdjąć zlewkę z pogrzewacza, dodać 10 ml formaldehydu (pozycja 4.1). Dodać kilka kropel fenoloftaleiny i, jeśli konieczne trochę więcej, wodorotlenku sodowego do pojawienia się wyraźnego czerwonego zabarwienia. Przykryć zlewkę szkiełkiem zegarowym i umieścić w łaźni parowej na 15 minut.

7.3. **Ważenie tygla**

Wysuszyć tygiel filtracyjny (patrz pozycją 5 „Aparatura") do stałej wagi (około 15 minut) w suszarce przy temperaturze 120 °C (pozycja 5.4).

Pozwolić tyglowi ostygnąć w eksykatorze, a następnie go zważyć.

7.4. **Strącanie**

Zdjąć zlewkę z łaźni parowej, wmieszać kropla po kropli 10 ml roztworu STPB (pozycja 4.6). To dodawanie zajmuje około dwóch minut. Odczekać co najmniej 10 minut przed filtracją.

7.5. **Filtrowanie i przemywanie**

Filtrować pod próżnią do zważonego tygla, przepłukać zlewkę cieczą do przemywania (pozycja 4.7), umyć osad trzy razy cieczą do przemywania (pozycja 60 ml w sumie cieczy do przemywania) i dwa razy wodą, od 5–10 ml.

Wysuszyć niezwłocznie osad.

7.6. **Suszenie i ważenie**

Przetrzeć z zewnątrz tygiel papierem filtracyjnym. Umieścić tygiel z jego zawartością w suszarce na półtorej godziny, w temperaturze 120 °C. Pozwolić ostygnąć tyglowi w eksykatorze do temperatury otoczenia i szybko zważyć.

Uwaga do procedury

a) Jeśli filtrat jest koloru ciemnego, przenieść za pomocą pipety, podwielokrotną część zawierającą najwięcej 100 mg K_2O i umieścić w 100-ml kolbie miarowej, dodać wody bromowej i doprowadzić do wrzenia, w celu eliminacji jakiegokolwiek nadmiaru bromu. Po ostygnięciu, dopełnić do objętości, przefiltrować i ilościową analizą, ustalić zawartość potasu w podwielokrotnej części filtratu.

b) W przypadku gdy obecna jest mała ilość lub wcale azotu amoniakalnego, nie ma potrzeby gotowania przez 15 minut.

7.7. **Pobierane podzielniki i czynniki**

Tabela 3

Dla metody 4

% K_2O w nawozie	% K w nawozie	Próbka do analizy (g)	Próbka roztworu ekstrahowanego do rozcieńczenia (ml)	Rozcieńczenie (do ml)	Podwielokrotna część pobierana jako próbka do strącania (ml)	Przelicznik (F), $\frac{\%\ K_2O}{g\ TPBK}$	Przelicznik (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	albo —		10	131,400	109,060
			albo 50	250	50	131,400	109,060
Więcej niż 50	Więcej niż 41,5	5	albo —	—	10	262,800	218,120
			albo 50	250	50	262,800	218,120

7.8. **Ślepa próba**

Dla każdej serii oznaczeń przeprowadzić ślepą próbę, stosując tylko odczynniki, w proporcjach używanych w analizie i uwzględnić to przy obliczaniu końcowego wyniku.

7.9. **Próba kontrolna**

W celu uzyskania sprawdzenia metody analizy, przeprowadzić oznaczenie na podwielokrotnej części roztworu wodnego chlorku potasowego, zawierającego najwyżej 40 mg K_2O.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Jeśli stosować próbki do analizy i rozcieńczenia pokazane w tabeli 3, wzór do przeliczenia jest następujący:

% K_2O w nawozie = (A – a) × F

lub

% K w nawozie = (A – a) × F'

gdzie:

A = waga, w gramach, osadu z próbki,

a = waga, w gramach, osadu ze ślepej próby,

F i F' = współczynniki (patrz tabela 3).

Dla próbek i rozcieńczeń, które różnią się od tych przedstawionych w tabeli 3, stosować następujące wzory:

$$\frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

lub

$$\frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

gdzie:

f = przelicznik, KTPB do K2O = 0,1314,

f' = przelicznik, KTPB w K = 0,109,

D = współczynnik rozcieńczenia,

M = waga, w gramach, próbki do analizy.

Metoda 5

MAGNEZ

Metoda 5.1

OZNACZANIE MAGNEZU ROZPUSZCZALNEGO W WODZIE

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania magnezu rozpuszczalnego w wodzie.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wyłącznie do ściśle określonych nawozów w odniesieniu, do których załącznik I A do dyrektywy 76/116/EWG ustanawia wskazanie magnezu rozpuszczalnego w wodzie.

3. ZASADA

Rozpuszczenie magnezu przez gotowanie próbki do badań w wodzie.

Pierwsze miareczkowanie za pomocą EDTA sumy Ca + Mg w obecności czerni eriochromowej-T. Drugie miareczkowanie za pomocą EDTA wapnia Ca w obecności kalceiny lub kalkonu. Oznaczenie magnezu przez różnicę.

4. ODCZYNNIKI

Destylowana lub demineralizowana woda.

4.1. Wzorcowy 0,05 molowy roztwór magnezu.

Odważyć 2,016 g tlenku magnezowego, prażonego wcześniej w 600 °C przez dwie godziny. Umieścić w zlewce ze 100 ml wody. Wmieszać 120 ml około 1 N kwasu solnego. Po rozpuszczeniu, przenieść ilościowo do kolby miarowej jednolitrowej, dopełnić wodą do objętości i zamieszać.

Sprawdzić stężenie roztworu grawimetrycznie jako fosforan.

1 ml roztworu musi zawierać 0,1216 g Mg (= 0,2016 g MgO).

4.2. 0,05 molowy roztwór EDTA.

Odważyć 18,61 g diuwodnionej, disodowej soli kwasu etylenodiaminoczterooctowego ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), umieścić ją w litrowej zlewce i rozpuścić w 600-800 wody. Przenieść ilościowo roztwór do jednolitrowej kolby miarowej. Dopełnić wodą do objętości i zamieszać. Sprawdzić niniejszy roztwór z roztworem wzorcowym (pozycja 4.1) przez pobranie próbki 20 ml ostatniego i zmiareczkowanie zgodnie z procedurą analityczną (pozycja 7.4.1).

1 ml roztworu EDTA musi odpowiadać 1,216 mg Mg lub 2,016 mg MgO i 2,004 mg Ca lub 2,804 mg CaO (patrz pozycją 9.1 i 9.6).

4.3. 0,05 molowy wzorcowy roztwór wapnia.

Odważyć 5,004 g suchego węglanu wapnia. Umieścić w zlewce ze 100 ml wody. Stopniowo wmieszać 120 ml kwasu solnego około 1 N.

Doprowadzić do wrzenia w celu odpędzenia dwutlenku węgla, ostudzić, przenieść ilościowo do jednolitrowej kolby miarowej, dopełnić wodą do objętości i zamieszać. Sprawdzić niniejszy roztwór za pomocą roztworu EDTA (pozycja 4.2) stosując procedurę analityczną (pozycja 7.4.2.) 1 ml tego roztworu musi zawierać 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO) musi odpowiadać 1 ml 0,05 molowemu roztworowi EDTA.

4.4. Wskaźnik kalceinowy.

Starannie wymieszać w moździerzu 1 g kalceiny z 100 g chlorku sodowego. Użyć 10 mg niniejszej mieszaniny. Wskaźnik zmienia barwę od zielonej do pomarańczowej. Miareczkowanie musi być prowadzone do uzyskania koloru pomarańczowego, wolnego od zielonego podbarwienia.

4.5. Wskaźnik kalkon.

Rozpuścić 400 mg kalkonu w 100 ml metanolu. Użyć trzy krople niniejszego roztworu. Wskaźnik zmienia barwę od czerwonej do niebieskiej. Miareczkowanie musi być prowadzone do uzyskania zabarwienia niebieskiego, wolnego od czerwonego podbarwienia.

4.6. Wskaźnik czerń eriochromowa-T.

Rozpuścić 300 mg czerni eriochromowej-T w mieszaninie 25 ml alkoholu propylowego i 15 ml trietanoloaminy. Użyć trzy krople tego roztworu. Niniejszy wskaźnik zmienia barwę od czerwonej do niebieskiej i miareczkowanie musi być prowadzone do uzyskania zabarwienia niebieskiego, wolnego od czerwonego podbarwienia. Zmienia on barwę tylko wtedy, gdy jest obecny magnez. Jeśli konieczne dodać 0,1 ml roztworu wzorcowego (pozycja 4.1).

Gdy zarówno wapń jak i magnez są obecne, EDTA tworzy kompleks najpierw z wapniem a następnie z magnezem. W tym przypadku te dwa pierwiastki są oznaczane równocześnie.

4.7. Cyjanek potasu.

Roztwór wodny KCN 2 %.

4.8. Roztwór wodorotlenku potasu i cyjanku potasu.

Rozpuścić 280 g KOH i 66 g KCN w wodzie, dopełnić do objętości jednego litra i wymieszać.

4.9. Roztwór buforu o pH = 10.

Rozpuścić 33 g chlorku amonowego w 200 ml wody, dodać 250 ml amoniaku ammonia (d = 0,91) dopełnić do objętości 500 ml wodą i zamieszać z wodą i wymieszać. Sprawdzać regularnie pH niniejszego roztworu.

5. APARATURA

5.1. Mieszadło magnetyczne lub mechaniczne.

5.2. pH-metr.

5.3. 500-ml kolby miarowe.

5.4. 300-ml zlewki.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka**

Umieścić 5 g przygotowanej próbki, odważonej z dokładnością 1 mg, w 500-ml kolbie miarowej.

7.2. **Roztwór**

Dodać około 300 ml wody i gotować przez pół godziny. Schłodzić, dopełnić do objętości, wymieszać i przefiltrować.

7.3. **Próba kontrolna**

Przeprowadzić oznaczenie podwielokrotnych części roztworów (pozycja 4.1) i (pozycja 4.3), tak, by stosunek Ca/Mg był równy wartości spodziewanej z próbki.

Na koniec, pobrać *(a)* mililitrów roztworu wzorcowego (pozycja 4.3) i *(b-a)* mililitrów roztworu wzorcowego (pozycja 4.1).

(a) i *(b)* są liczbami mililitrów roztworu EDTA użytego w dwóch miareczkowaniach przy analizie próbki. Niniejsza procedura jest prawidłowa tylko, gdy wzorcowe roztwory EDTA, wapnia i magnezu są dokładnie równoważnikowe. W innym przypadku jest konieczne wprowadzenie odpowiednich poprawek.

7.4. **Oznaczanie**

7.4.1. *Miareczkowanie w obecności czerni eriochromowej-T*

Odpipetować podwielokrotną część roztworu do analizy (pozycja 7.5) do 300-ml zlewki i rozcieńczyć wodą do około 100 ml. Dodać 5 ml roztworu buforu (pozycja 4.9). Wartość pH zmierzona przez miernik musi być 10,5 ± 0,1. Dodać 2 ml roztworu cyjanku potasu (pozycja 4.7) i trzy krople wskaźnika czerń eriochromowa-T (pozycja 4.6). Wymieszać delikatnie i miareczkować roztworem EDTA (pozycja 4.2) (patrz pozycja. 9.2, 9.3 i 9.4). Nadać oznaczenie „b" liczbie mililitrów 0,05 molowego roztworu EDTA.

7.4.2. *Miareczkowanie w obecności kalceiny lub kalkonu*

Odpipetować podwielokrotną część roztworu do analizy równą pobranej do powyższego miareczkowania i umieścić ją w zlewce. Rozcieńczyć wodą do około 100 ml. Dodać 10 ml roztworu KOH/KCN (pozycja 4.8) i wskaźnik (pozycja. 4.4 lub 4.5). Wymieszać delikatnie i miareczkować roztworem EDTA (pozycja. 9.2, 9.3 i 9.4). Nadać oznaczenie „a" liczbie mililitrów 0,05 molowego roztworu EDTA.

7.5. **Podwielokrotne części do pobrania jako próbka do miareczkowania**

Typ nawozu	Podwielokrotna część do pobrania jako próbka do każdego miareczkowania (ml)	Wielkość próbki obecnej w jednej podwielokrotnej części (g)
Azotan wapnia i magnezu	20	0,200
Magnezoamonowy siarczan-azotan	50	0,500
Surowe sole potasowe	25	0,250
Potasowo-magnezowy chlorek	25	0,250
Siarczany potasu i magnezu	25	0,250

U w a g a

1. Dla wszystkich tych nawozów próbka do badań wynosi 5g a całkowita objętość roztworu do analizy wynosi 500 ml.

2. Dla miareczkowania z czernią eriochromową-T, wynik miareczkowania nie może być dużo większy od 25 ml EDTA, inaczej objętość podwielokrotnej części musi być zmniejszona.

   Jednakże jest możliwe podniesienie tej ostatniej.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

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

lub

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

gdzie:

T = stężenie roztworu EDTA,

T' = stężenie roztworu EDTA.

Jeśli jest dokładnie 0,05 M, T jest równe 0,2016 g MgO lub T' jest równe 0,1216 g Mg.

M = waga próbki wyrażona w gramach, obecnej w podwielokrotnej części, pobranej jako próbka(pozycja 7.5)

9. UWAGI

9.1. Stosunek stechiometryczny EDTA-metal wynosi w analizie kompleksometrycznej zawsze 1: 1, niezależnie od wartościowości metalu, chociaż EDTA jest czterowartościowa. Dlatego roztwór miareczkujący EDTA i roztwory wzorcowe muszą być molowe, a nie normalne.

9.2. Wskaźniki kompleksometryczne są często czułe na działanie powietrza i roztwory mogą blednąć podczas miareczkowania. Należy wtedy dodać jedną lub dwie krople wskaźnika. Taki efekt obserwuje się przy stosowaniu czerni eriochromowej i kalkonu.

9.3. Kompleksy metal-wskaźnik są czasem względnie stabilne i zmiana barwy może potrwać pewien czas.

Dlatego ostatnią kroplę EDTA należy dodawać powoli i upewnić się, że punkt zmiany barwy, nie zniknął po dodaniu jednej kropli 0,05 molowego roztworu magnezu (pozycja 4.1) lub roztworu wapnia (pozycja 4.3).

Niniejsze zjawisko zachodzi szczególnie w przypadku kompleksu magnezowo-eriochromowego.

9.4. Zmiana barwy wskaźnika nie może być obserwowana z góry, ale poziomo przez roztwór a zlewka musi być umieszczona naprzeciw białego tła, w dobrze oświetlonym stanowisku.

Zmiana barwy może być także łatwo obserwowana, poprzez umieszczenie zlewki na matowej szklanej płycie podświetlanej od dołu 25 watową żarówką.

9.5. Powyższe analizy wymagają pewnej ilości doświadczenia od chemika. Musi on, między innymi, obserwować zmiany barwy roztworów wzorcowych (pozycja. 4.1 i 4.3).

Wskazane jest by oznaczenia były zawsze prowadzone przez tego samego chemika.

9.6. Użycie roztworów EDTA o gwarantowanym stężeniu (Titrisol lub Normex na przykład) upraszcza sprawdzanie równoważności roztworów wzorcowych (pozycja. 4.1, 4.2 i 4.3).

Metoda 6

CHLOR

Metoda 6.1

OZNACZANIE CHLORKÓW W NIEOBECNOŚCI MATERIAŁU ORGANICZNEGO

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania chlorku w przypadku braku materiału organicznego.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wszystkie nawozy wolne od materiałów organicznych.

3. ZASADA

Chlorki, rozpuszczalne w wodzie są strącane w kwaśnym środowisku przez nadmiar wzorcowego roztworu azotanu srebra. Nadmiar jest miareczkowany roztworem tiocyjanianu amonowego w obecności siarczanu żelazowo-amonowego (metoda Volharda).

4. ODCZYNNIKI

Woda destylowana lub demineralizowana, wolna od chlorków.

4.1 Nitrobenzen lub eter dietylowy.

4.2. Kwas azotowy: 10 N.

4.3. Roztwór wskaźnika.

Rozpuścić 40 g siarczanu żelazowo-amonowego $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ w wodzie i dopełnić do jednego litra.

4.4. Roztwór wzorcowy azotanu srebra: 0,1 N.

4.5. Roztwór wzorcowy tiocyjanianu amonowego: 0,1 N.

Przygotowanie.

Ponieważ niniejsza sól jest higroskopijna i nie może być suszona bez ryzyka rozkładu, zaleca się odważyć około 9 g, rozpuścić w wodzie i dopełnić do objętości jednego litra. Nastawić stężenie 0,1 N poprzez miareczkowanie $AgNO_3$ 0,1 N.

5. APARATURA

5.1. Wstrząsarka obrotowa (35–40 obrotów na minutę).

5.2. Biurety.

5.3. Kolba miarowa 500-ml.

5.4. Kolba stożkowa (Erlenmeyera) 250 ml.

6. PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Patrz metoda 1.

7. PROCEDURA

7.1. **Próbka i przygotowanie roztworu**

Umieścić 5 g próbkę, odważoną z dokładnością 0,001 g, w 500-ml kolbie miarowej i dodać 450 ml wody. Mieszać pół godziny za pomocą wstrząsarki (pozycja 5.1); dopełnić do 500 ml wodą destylowaną; wymieszać i przefiltrować do zlewki.

7.2. **Oznaczenie**

Pobrać podwielokrotną część filtratu zawierającą nie więcej niż 0,150 g chlorku. Na przykład 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) lub 100 ml (1 g). Jeśli pobrana próbka jest mniejsza niż 50 ml, jest konieczne dopełnienie do objętości 50 ml wodą destylowaną.

Dodać 5 ml kwasu azotowego 10 N (pozycja 4.2), 20 ml roztworu wskaźnika (pozycja 4.3), i dwie krople wzorcowego roztworu tiocyjanianu amonowego (próbka tego ostatniego odczynnika jest pobierana z biurety ustawionej na zero).

Następnie za pomocą biurety dodać roztworu wzorcowego azotanu srebra (pozycja 4.4) do momentu uzyskania nadmiaru 2–5 ml. Dodać 5 ml nitrobenzenu lub 5 ml eteru dietylowego (pozycja 4.1) i wstrząsnąć dobrze do aglomeracji osadu. Miareczkować nadmiar azotanu srebra tiocyjanianem amonowym 0,1 N (pozycja 4.5) do pojawienia się czerwonobrązowej barwy, która utrzymuje się po delikatnym wstrząśnięciu kolbą.

Uwaga

Nitrobenzen lub eter dietylowy (lecz przede wszystkim nitrobenzen) zapobiega reakcji chlorku srebra z tiocyjanowymi jonami. Dlatego uzyskuje się przejrzystą zmianę barwy wskaźnika.

7.3. **Ślepa próba**

Wykonać ślepą próbę w tych samych warunkach i uwzględnić ją w obliczeniach wyniku końcowego.

7.4. **Próba kontrolna**

Przed przeprowadzeniem oznaczeń sprawdzić dokładność metody poprzez użycie podwielokrotnej części świeżo przygotowanego roztworu chlorku potasu, tak by ta niniejsza część zawierała znaną ilość 100 mg chlorków.

8. WYRAŻENIE WYNIKU

Wyrazić wynik analizy jako procent chlorków zawartych w próbce otrzymanej do analizy.

Obliczyć procent chlorków (Cl) według wzoru:

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

gdzie:

V_z = ilość mililitrów azotanu srebra 0,1 N,

V_{cz} = ilość mililitrów azotanu srebra 0,1 N, użytego w ślepej próbie,

V_a = ilość mililitrów tiocyjanianu amonowego 0,1 N,

V_{ca} = ilość mililitrów tiocyjanianu amonowego 0,1 N, użytego w ślepej próbie,

M = waga, w gramach, pobranej próbki (pozycja 7.2).

Metoda 7

STOPIEŃ MIELENIA

Metoda 7.1

OZNACZENIE STOPNIA MIELENIA (METODA SUCHA)

1. ZAKRES

Niniejszy dokument określa suchą procedurę dla oznaczania stopnia mielenia.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Wszystkie typy nawozów EWG, w których podano wymagania stopnia mielenia używając sit 0,63 i 0,160 mm.

3. ZASADA

Poprzez mechaniczne wytrząsanie sita, oznacza się ilości produktu o wymiarze ziarna większym niż 0,63mm i te o wymiarze ziarna pomiędzy 0,16 i 0,63 mm i oblicza procent stopnia mielenia jest.

4. APARATURA

4.1. Mechaniczna wytrząsarka sitowa.

4.2. Sita o szczelinach 0,16 i 0,63 mm standartowych wymiarów (20 cm średnica i 5 cm wysokości).

5. PROCEDURA

Odważyć, z dokładnością 0,05 g, 50 g substancji. Zamontować dwa sita I pojemnik zbierający na wytrząsarce (pozycja 4.1), sito z większymi szczelinami umieścić na górze. Umieścić próbkę do analizy na górze. Przesiewać 10 minut i usunąć część zebraną na dnie. Włączyć ponownie aparaturę i po minucie sprawdzić, czy ilość zebrana na dnie w tym czasie, nie jest większa od 250 mg. Powtórzyć proces (za każdym razem jedną minutę), do momentu gdy ilość zbierana będzie mniejsza od 250mg. Zważyć oddzielnie pozostały materiał na obu sitach.

6. WYRAŻENIE WYNIKU

% stopnia rozdrobnienia próbki, pokazany przez sito ze szczelinami 0,63 mm = $(50 - M_1) \times 2$

% stopnia rozdrobnienia próbki, pokazany przez sito ze szczelinami 0,16 mm = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

gdzie:

M_1 = waga, w gramach, pozostałości na sicie ze szczelinami 0,63 mm,

M_2 = waga, w gramach, pozostałości na sicie ze szczelinami 0,16 mm.

Odpad z sita o szczelinach 0,63 mm został już wyeliminowany.

Wyniki tych obliczeń zaokrąglać w górę do najbliższej jednostki.

Metoda 7.2

OZNACZANIE STOPNIA MIELENIA MIĘKKICH NATURALNYCH FOSFORANÓW

1. ZAKRES

Niniejsza metoda służy do oznaczania stopnia mielenia miękkich naturalnych fosforanów.

2. ZAKRES ZASTOSOWANIA

Miękkie naturalne fosforany.

3. ZASADA

Dla próbek o drobnym rozmiarze ziarna, aglomeracja może utrudnić przesiewanie na sucho. Z tej przyczyny stosuje się zwykle mokre przesiewanie.

4. ODCZYNNIKI

Roztwór sześciometafosforanu sodowego: 1 %.

5. APARATURA

5.1 Sita o szczelinach 0,16 i 0,63 mm standartowych wymiarów (20 cm średnica i 5 cm wysokości); pojemniki zbierające.

5.2. Szklany lejek o średnicy 20cm, montowany na statywie.

5.3. Zlewki 250-ml.

5.4. Suszarka.

6. METODA ANALIZY

6.1. **Pobieranie próbek**

Odważyć, z dokładnością 0,05 g, 50 g substancji. Przemyć wodą obie strony sit, umieścić sito o szczelinach 0,125 mm powyżej sita 0,063 mm.

6.2. **Procedura**

Umieścić próbkę do analizy na górze sita. Przesiewać pod małym strumieniem zimnej wody (można użyć wody miejskiej) do momentu, kiedy woda przechodząca jest już praktycznie czysta. Zwrócić uwagę na zapewnienie takiego przepływu wody, by niższe sito, nigdy nie było wypełnione wodą.

Gdy pozostałość na górnym sicie wydaje się, mniej więcej stała, zdjąć to sito i umieścić w międzyczasie na pojemniku zbierającym.

Kontynuować mokre przesiewanie przez niższe sito przez kilka minut do momentu, gdy woda przechodząca jest czysta.

Zmienić sito 0,125 mm na sito 0,063 mm. Przenieść jakikolwiek osad z pojemnika zbierającego na górę sita i zacząć ponowne przesiewanie pod małym strumieniem wody do czasu, gdy woda jeszcze raz zrobi się czysta.

Ilościowo przenieść każdą z pozostałości w różne zlewki za pomocą lejka. Przeprowadzić w zawiesinę każdą pozostałość poprzez napełnienie zlewek wodą. Odstawić na około jedną minutę, zdekantuj możliwie największą ilością wody.

Umieścić zlewki w suszarce w 150 °C na dwie godziny.

Zostawić do ostygnięcia, zdjąć pozostałości szczotką i zważyć.

7. WYRAŻENIE WYNIKU

Zaokrąglić wyniki obliczeń w górę, do najbliższej jednostki.

% stopnia rozdrobnienia próbki, pokazany przez sito ze szczelinami 0,125 mm = $(50 - M_1) \times 2$

% stopnia rozdrobnienia próbki, pokazany przez sito ze szczelinami 0,063 mm = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

gdzie:

M_1 = waga w gramach pozostałości na sicie 0,125 mm,

M_2 = waga w gramach pozostałości na sicie 0,063 mm.

8. UWAGI

Jeśli po przesiewaniu zaobserwuje się obecność zbryleń, analiza musi być przeprowadzona ponownie w następujący sposób.

Powoli wlać 50 g próbki do kolby jednolitrowej zawierającej 500 ml roztworu sześciometafosforanu sodowego, ciągle mieszając. Zakorkować kolbę i wstrząsnąć energicznie ręcznie, by rozbić zbrylenia. Przenieść całą zawiesinę na górne sito i przemyj kolbę energicznie. Kontynuować analizę jak opisano w pozycji 6.2.