31977L0535

22.8.1977 *ÚRADNÝ VESTNÍK EURÓPSKYCH SPOLOČENSTIEV* L 213/1

SMERNICA KOMISIE

z 22. júna 1977

o aproximácii právnych predpisov členských štátov týkajúcich sa metód vzorkovania a analýzy hnojív

(77/535/EHS)

KOMISIA EURÓPSKYCH SPOLOČENSTIEV,

so zreteľom na Zmluvu o založení Európskeho hospodárskeho spoločenstva,

so zreteľom na smernicu Rady 76/116/EHS z 18. decembra 1975 o aproximácii právnych predpisov členských štátov o hnojivách [1], a najmä na jej článok 9 ods. 2,

keďže smernica poskytuje úradné kontroly hnojív EHS s cieľom overiť zhodu s požiadavkami uloženými predpismi spoločenstva týkajúcich sa kvality a zloženia hnojív;

keďže opatrenia uvedené v tejto smernici sú v súlade so stanoviskom Výboru pre prispôsobovanie smerníc, týkajúcich sa odstraňovania technických prekážok obchodu s hnojivami, technickému pokroku,

PRIJALA TÚTO SMERNICU:

Článok 1

Členské štáty prijmú potrebné opatrenia na zabezpečenie toho, aby odoberanie vzoriek a analýzy na úradné kontroly hnojív EHS boli vykonané v súlade s metódami opísanými v prílohe k tejto smernici podľa článku 8 ods. 1 a 2 smernice Rady 76/116/EHS z 18. decembra 1975.

Článok 2

1. Členské štáty uvedú do platnosti najneskôr do 19. decembra 1977 zákony, iné právne predpisy a správne opatrenia potrebné na dosiahnutie súladu s touto smernicou. Okamžite o tom budú informovať Komisiu.

2. Členské štáty zabezpečia, aby znenia opatrení vnútroštátnych právnych predpisov, ktoré sa prijímajú v oblasti pokrytej touto smernicou, boli oznámené Komisii.

Článok 3

Táto smernica je určená členským štátom.

V Bruseli 22. júna 1977

Za Komisiu

Etienne DAVIGNON

člen Komisie

[1] Ú. v. ES L 24, 30.1.1976, s. 21.

PRÍLOHA I

METÓDA ODOBERANIA VZORIEK NA KONTROLU HNOJÍV

ÚVOD

Správne odoberanie vzoriek je ťažký úkon, ktorý si vyžaduje mimoriadne veľkú pozornosť. Musí sa preto zdôrazňovať potreba získať dostatočne reprezentatívnu vzorku na úradné testovanie hnojív.

Uvedená metóda na odoberanie vzoriek sa má previesť presne vymedzenou precíznosťou takými odborníkmi, ktorí majú skúsenosti s konvenčným postupom odoberania vzoriek.

1. ÚČEL A ROZSAH

Podľa uvedených postupov sa majú odoberať vzorky z hnojív na úradné kontroly týkajúce sa sa ich kvality a zloženia. Takto získané vzorky sa považujú za reprezentatívne vzorky vzorkovaného podielu hnojiva.

2. PRACOVNÍCI OPRÁVNENÍ NA ODOBERANIE VZORIEK

Vzorky sa odoberajú odbornými pracovníkmi oprávnenými na túto činnosť členskými štátmi.

3. DEFINÍCIE

Vzorkovaný podiel: množstvo produktu predstavujúce celok s jednotnými charakteristickými vlastnosťami.

Bodová vzorka: množstvo vzorky odobrané z jedného miesta vzorkovaného podielu.

Celková vzorka: súhrn bodových vzoriek odobraných z rovnakého vzorkovaného podielu.

Čiastková vzorka: reprezentatívny podiel celkovej vzorky získaný jeho redukciou.

Konečná vzorka: reprezentatívny podiel čiastkovej vzorky.

4. ZARIADENIA NA ODBER VZORIEK

4.1. Zariadenia na odber vzoriek musia byť vyrobené z takých materiálov, ktoré neovplyvňujú vlastnosti odoberaného produktu. Musia byť úradne schválené členskými štátmi.

4.2. **Odporúčané zariadenia na odber tuhých hnojív**

4.2.1. *Ručný odber vzoriek*

4.2.1.1. Lopata s plochým dnom a vertikálnymi okrajmi.

4.2.1.2. Vzorkovacia tyč s dlhým rozštepom alebo úsekom. Rozmery vzorkovacej tyče musia byť zvolené v súlade s rozmermi vzorkovaného podielu (hĺbka kontajnera, rozmery vreca atď.) a s veľkosťou častíc hnojiva.

4.2.2. *Mechanický odber vzoriek*

Schválené mechanické zariadenia sa môžu používať na vzorkovanie sypkých hnojív.

4.2.3. *Delič*

Zariadenia určené na delenie vzorky na rovnaké časti sa môžu použiť na odber bodových vzoriek a na prípravu čiastkových a konečných vzoriek.

5. KVANTITATÍVNE POŽIADAVKY

5.1. **Vzorkovaný podiel**

Veľkosť podielu, z ktorého sa odoberajú vzorky, musí byť taký, aby sa mohli odoberať vzorky z každej jeho súčasti.

5.2. **Bodové vzorky**

5.2.1.	*Voľne uskladnené hnojivá*	*Minimálny počet bodových vzoriek*
5.2.1.1.	Vzorkovaný podiel nie väčší ako 2,5 t:	sedem.
5.2.1.2.	Vzorkovaný podiel od 2,5 t do 80 t:	$\sqrt{\text{druhá odmocnina z 20-násobku hmotnosti vzorkovaného podielu v tonách}}$ (1).
5.2.1.3.	Vzorkovaný podiel väčší ako 80 t:	40.
5.2.2.	*Balené hnojivá*	*Minimálny počet balení, z ktorých sa má odobrať vzorka* (2)
5.2.2.1.	**Balenia viac ako 1 kg**	
5.2.2.1.1.	Vzorkované podiely menšie ako 5 balení:	všetky balenia.
5.2.2.1.2.	Vzorkované podiely od 5 do 16 balení:	štyri.
5.2.2.1.3.	Vzorkované podiely od 17 do 400 balení:	$\sqrt{\text{druhá odmocnina z počtu balení vzorkovaného podielu}}$ (1).
5.2.2.1.4.	Vzorkované podiely o viac ako 400 balení:	20.
5.2.2.2.	**Balenia nepresahujúce 1 kg:**	štyri.

5.3. **Celková vzorka**

Z každého vzorkovaného podielu sa vyžaduje jedna celková vzorka. Celková hmotnosť bodových vzoriek tvoriacich celkovú vzorku nemá byť menšia ako:

5.3.1.	*Voľne uskladnené hnojivá*	*4 kg.*
5.3.2.	**Balené hnojivá**	
5.3.2.1.	Balenia väčšie ako 1 kg:	4 kg.
5.3.2.2.	Balenia nie väčšie ako 1 kg:	hmotnosť obsahu 4 pôvodných balení.

5.4. **Konečné vzorky**

V prípade potreby sa celková vzorka zredukuje na konečné vzorky. Potrebné je analyzovať aspoň jednu konečnú vzorku. Hmotnosť vzorky zobratej na analýzu nemá byť menšia ako 500 g.

(1) Ak je výsledkom zlomok, zaokrúhli sa smerom nahor na najbližšie celé číslo.
(2) V prípade balenia s obsahom menším ako 1 kg je bodovou vzorkou obsah jedného pôvodného balenia.

6. INŠTRUKCIE NA ODBER, PRÍPRAVU A BALENIE VZORIEK

6.1. **Úvod**

Vzorky musia byť odobraté a pripravené tak rýchlo, ako je to len možné, s prijatím takých opatrení, ktoré zabezpečia, aby odobraté vzorky plne reprezentovali vzorkované hnojivo. Zariadenia, ako aj povrchy a kontajnery určené na získanie vzoriek musia byť čisté a suché.

6.2. **Bodové vzorky**

Bodové vzorky musia byť odobrané z náhodných miest z celého vzorkovaného podielu a musia byť približne rovnako veľké.

6.2.1. *Voľne uskladnené hnojivá*

Odobratý podiel sa imaginárne rozdelí na určitý počet približne rovnakých častí. Počet týchto častí, korešpondujúci s počtom bodových vzoriek v súlade s 5.2, sa má určiť náhodne. Z každej z týchto častí sa má odobrať minimálne jedna vzorka. V prípade voľne uložených hnojív, keď nie je možné vyhovieť požiadavkám 5.1, vzorkovanie sa robí pri premiestnení hnojiva (nakladanie alebo vykladanie). V tomto prípade sa vzorky odoberajú z náhodne vybratých častí podľa horeuvedenej definície počas ich premiestňovania.

6.2.2. *Balené hnojivá*

Podľa 5.2 sa určí požadovaný počet balení potrebný na odoberanie vzoriek. Časť obsahu takto určených balení sa odoberie. V prípade potreby sa vzorky odoberú oddelene po vyprázdnení balení.

6.3. **Príprava celkovej vzorky**

Bodové vzorky sa zmiešajú, aby sa získala jedna celková vzorka.

6.4. **Príprava konečnej vzorky**

Celková vzorka sa má dôkladne premiešať ([1]).

V prípade potreby sa celková vzorka najprv zredukuje na minimálne 2 kg (čiastková vzorka) použitím mechanickej deličky alebo metódou kvartácie.

Nakoniec 3 konečné vzorky sa pripravia s približne rovnakou hmotnosťou vyhovujúcou kvantitatívnym požiadavkám uvedeným v bode 5.4. Každá vzorka sa uloží do vhodnej vzduchotesnej nádoby. Treba urobiť všetky potrebné opatrenia, aby sa zabránilo zmenám vlastností vzorky.

7. BALENIE KONEČNÝCH VZORIEK

Nádoby alebo obaly musia byť uzatvoriteľné a označené (celý štítok musí byť tesne spojený s uzáverom) takým spôsobom, aby nemohli byť otvorené bez porušenia uzáveru.

8. ZÁZNAM ODOBERANIA VZORIEK

Z každého odoberania vzoriek sa musí viesť záznam umožňujúci jednoznačnú identifikáciu každého odobratého podielu.

9. MIESTO URČENIA VZORIEK

Z každého odobratého podielu sa má aspoň jedna konečná vzorka čo najrýchlejšie zaslať do autorizovaného analytického laboratória spolu s informáciami potrebnými pre analytika.

([1]) Hrudy musia byť rozdrtené (v prípade potreby sa rozdrtia oddelene a následne sa vrátia späť do vzorky).

PRÍLOHA II

METÓDY ANALÝZY HNOJÍV

Obsah

VŠEOBECNÉ POZOROVANIA		7
1.	PRÍPRAVA VZORKY	7
2.	DUSÍK	9
2.1.	Stanovenie amónneho dusíka	9
2.2.	Stanovenie dusičňanového a amónneho dusíka	19
2.2.1.	Podľa Ulscha	19
2.2.2.	Podľa Arnda	21
2.2.3.	Podľa Devardu	23
2.3.	Stanovenie celkového dusíka	28
2.3.1.	V dusíkatom vápne bez dusičňanov	28
2.3.2.	V dusíkatom vápne obsahujúcom dusičnany	30
2.3.3.	V močovine	33
2.4.	Stanovenie kyanamidového dusíka	35
2.5.	Stanovenie biuretu v močovine	38
2.6.	Stanovenie rôznych foriem dusíka v jednej vzorke	41
2.6.1.	V hnojivách obsahujúcich dusík v dusičňanovej, amónnej, močovinovej a kyanamidovej forme	41
2.6.2.	V hnojivách obsahujúcich dusík len v dusičňanovej, amónnej a močovinovej forme	55
3.	FOSFOR	62
3.1.	Vyluhovanie	62
3.1.1.	Minerálnymi kyselinami	62
3.1.2.	2 % kyselinou mravčou	63
3.1.3.	2 % kyselinou citrónovou	64
3.1.4.	Neutrálnym citranom amónnym	65
3.1.5.	Zásaditým citranom amónnym	68
3.1.5.1.	Podľa Petermanna pri 65 °C	68
3.1.5.2.	Podľa Petermanna pri izbovej teplote	70
3.1.5.3.	Podľa Joulieho	71
3.1.6.	Vodou	73
3.2.	Stanovenie vylúhovaného fosforu	74
4.	DRASLÍK	77
4.1.	Stanovenie vodorozpustného draslíka	77

5.	HORČÍK	81
5.1.	Stanovenie vodorozpustného horčíka	81
6.	CHLÓR	85
6.1.	Stanovenie chloridov v neprítomnosti organických látok	85
7.	JEMNOSŤ MLETIA	88
7.1.	Určenie jemnosti mletia - suchá metóda	88
7.2.	Určenie jemnosti mletia mäkkých prírodných fosfátov	89

VŠEOBECNÝ ÚVOD

Laboratórne zariadenia a prístroje

Všeobecné laboratórne zariadenia a prístroje nie sú presne definované v opise metód. Uvádza sa len veľkosť používaných baniek a pipiet. Vo všetkých prípadoch laboratórne prístroje musia byť dobre vyčistené, hlavne ak sa stanovujú prvky v nízkych koncentráciách.

Kontrolné merania

Pred prevedením analýzy je potrebné overiť funkčnosť prístroja a správnosť aplikácie analytickej techniky použitím vhodných chemických zlúčenín známeho zloženia (napr. síran amónny, fosforečnan draselný atď.). V prípade, ak sa neriadili presne podľa analytickej metódy, výsledky analýzy hnojív môžu indikovať nesprávne chemické zloženie daného hnojiva. Na druhej strane určitý počet stanovení je empirický a týkajú sa produktov zložitého chemického zloženia. Odporúča sa využívať štandardné referenčné hnojivá so správne definovaným zložením v laboratóriach vždy, keď je to možné.

Metóda 1

PRÍPRAVA VZORKY NA ANALÝZU

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup prípravy vzorky na analýzu, ktorá sa získa z konečnej vzorky.

2. PRINCÍP METÓDY

Konečná vzorka dodaná do laboratória sa podrobí sérii krokov, ako je osievanie, mletie a miešanie, ktoré sa vykonávajú tak, aby:

— na jednej strane aj najmenšie odvážené množstvo vzorky dané analytickými metódami reprezentovalo laboratórnu vzorku,

— na druhej strane jemnosť mletia hnojiva sa nemohla meniť počas prípravy do takej miery, aby sa jeho rozpustnosť v rôznych extrahovadlách výrazne zmenila.

3. PRÍSTROJE A ZARIADENIA

Delič vzorky (nepovinný).

Sitá s okom 0,2 mm a 0,5 mm.

Banky 250 ml so zátkami.

Porcelánový tĺčik a trecia miska alebo mlynček.

4. VÝBER VHODNEJ ÚPRAVY

Úvodná poznámka

V prípade, že vzorka je vyhovujúca, z konečnej vzorky sa zachová len jej reprezentatívny podiel.

4.1. **Konečné vzorky nevyžadujúce mletie**

Dusičňan vápenatý, dusičňan vápenato-horečnatý, dusičňan sodný, čílsky liadok, dusíkaté vápno, dusíkaté vápno s obsahom dusičňanov, síran amónny, dusičnany amónne s viac ako 30 % N, močovina, zásaditá troska, prírodný fosfát čiastočne rozpustený, zrazený dikalciumfosfát, vápenatý fosfát, fosforečňan hlinito-vápenatý, jemne pomletý kamenný fosfát.

4.2. **Konečné vzorky, ktoré treba deliť a časť z nich mlieť**

Ide o produkty, pri ktorých sa musia urobiť určité stanovenia ešte pred mletím (ako napr. jemnosť mletia) a ďalšie stanovenia sa urobia po mletí. Sem patria všetky viaczložkové hnojivá obsahujúce nasledovné fosfátové zložky: zásaditá troska, fosforečňan hlinito-vápenatý, vápenatý fosfát, jemne pomletý kamenný fosfát a prírodný fosfát čiastočne rozpustený. Konečná vzorka sa rozdelí na dve čo najviac identické časti použitím deliča vzorky alebo kvartáciou.

4.3. **Konečné vzorky, v ktorých sa všetky stanovenia robia po jej pomletí.**

Len reprezentatívna časť konečnej vzorky sa melie. Sem patria všetky ostatné hnojivá zo zoznamu, ktoré nie sú uvedené v 4.1 a 4.2.

5. METÓDA

Časť konečnej vzorky patriacej do skupiny 4.2 a 4.3 sa rýchlo preoseje cez sito s veľkosťou ôk 0,5 mm. Zvyšok sa pomelie nahrubo, aby sa získal produkt, v ktorom je minimum jemných častíc. Potom sa preoseje. Pri mletí treba dbať na to, aby sa hnojivo značne neohrialo. Táto operácia sa opakuje podľa potreby, až kým už nie sú zvyšky. Treba postupovať čo najrýchlejšie, aby nedošlo ku naviazaniu alebo strate určitých zložiek hnojiva (vody, amoniak). Celý pomletý a preosiaty produkt sa uschová v čistej uzatvorenej banke.

Pred navážením vzorky na analýzu sa celá vzorka dôkladne pretrepe.

6. ŠPECIÁLNE PRÍPADY

a) **Hnojivá obsahujúce zmes viacerých typov kryštáľov**

V tomto prípade sa často vyskytne oddeľovanie. Z tohto dôvodu je nevyhnutné vzorku rozdrviť a preosiať tak, aby prešla cez sito s okami 0,200 mm. Napríklad: zmes fosforečňanu amónneho a dusičňanu draselného. V prípade týchto produktov sa odporúča pomlieť celú konečnú vzorku hnojiva.

b) **Zvyšok, ktorý sa ťažko melie a neobsahuje živiny**

Zvyšok sa odváži a jeho hmotnosť sa zahrnie do výpočtu konečného výsledku.

c) **Produkty rozkladajúce sa teplom**

Mletie sa musí robiť za podmienok, keď nedochádza k ohriatiu vzorky. V týchto prípadoch sa uprednostňuje trecia miska. Napr. viaczložkové hnojivá obsahujúce dusíkaté vápno a močovinu.

d) **Produkty s nadmernou vlhkosťou alebo produkty vytvárajúce pastovitú hmotu pri mletí.**

Na zabezpečenie homogenity vzorky sa používajú sitá s najmenšími okami, nad ktorými možno pri osievaní drviť hrudy rukou alebo použitím tĺčika. Medzi takéto produkty patria zmesi hnojív, v ktorých niektoré zložky obsahujú kryštalickú vodu.

Metódy 2

DUSÍK

Metóda 2.1

STANOVENIE AMÓNNEHO DUSÍKA

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia amónneho dusíka.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Metóda sa používa pri všetkých dusíkatých hnojivách nevynímajúc viaczložkové, v ktorých sa dusík vyskytuje výhradne vo forme amónnych solí alebo vo forme amónnych solí spolu s dusičňanmi.

Metóda je nepoužiteľná pri hnojivách obsahujúcich močovinu, kyanamid alebo iné organické dusikaté zlúčeniny.

3. PRINCÍP METÓDY

Vypudenie amoniaku v nadbytku hydroxidu sodného; destilácia, viazanie výťažku amoniaku v danom objeme odmerného roztoku kyseliny sírovej a titrácia nadbytku kyseliny štandardným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného.

4. CHEMIKÁLIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda zbavená kysličníka uhličitého a všetkých dusikatých zlúčenín.

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

4.2. Kyselina sírová 0,1 N

4.3. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez uhličitanov 0,1 N } pre variantu a.

4.4. Kyselina sírová 0,2 N

4.5. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez uhličitanov 0,2 N } pre variantu b (pozri poznámka 2).

4.6. Kyselina sírová 0,5 N

4.7. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez uhličitanov: 0,5 N } pre variantu c (pozri poznámka 2).

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

4.9. Roztoky indikátorov.

4.9.1. Zmiešaný indikátor.

Roztok A: 1 g metylovej červene sa rozpustí v 37 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného a doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylénovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 objem roztoku A s 2 objemami roztoku B.

Pripravený indikátor je fialovej farby v kyslom prostredí, šedej farby v neutrálnom prostredí a zelený v zásaditom prostredí. Používa sa 0,5 ml (t. j. 10 kvapiek) roztoku indikátora.

4.9.2. Roztok indikátora metylovej červene

0,1 g metylovej červene sa rozpustí v 50 ml 95 % etanolu. Doplní sa do 100 ml vodou a v prípade potreby sa prefiltruje. Tento indikátor (v množstve 4 - 5 kvapiek) možno použiť miesto predchádzajúceho indikátora.

4.10. Proti vzkypeniu: granule z pemsy, vopred premyté v kyseline chlorovodíkovej a kalcinované.

4.11. Síran amónny na analýzu.

5. PRÍSTROJE A ZARIADENIA

5.1. Destilačný prístroj s bankou s guľatým dnom vhodného objemu, pripojenou na kondenzátor roztrekovacou hadicou.

Poznámka 1

Rôzne typy prístrojov schválených a odporúčaných na toto stanovenie sú zobrazené na obr. 1, 2, 3 a 4 s uvedením konštrukčných charakteristík.

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

5.3. Odmerná banka s objemom 500 ml.

5.4. Rotačná trepačka s 35 až 40 otáčkami za minútu.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. METÓDA ANALÝZY

7.1. **Príprava roztoku**

Prevedie sa test rozpustnosti vzorky vo vode pri koncentrácii 2 % (W/V) pri izbovej teplote. Odváži sa 5 alebo 7, alebo 10 g skúšobnej vzorky s presnosťou 0,001 g podľa ukazovateľov v tab. 1 a vloží sa do 500 ml odmernej banky. Podľa výsledku testu rozpustnosti sa postupuje nasledovne:

a) *Produkty úplne vodorozpustné:*

Do banky sa pridá množstvo vody potrebné na rozpustenie vzorky; pretrepe sa a po úplnom rozpustení sa doplní vodou a opäť dôkladne premieša.

b) *Produkty neúplne vodorozpustné:*

Do odmernej banky sa vleje 50 ml vody a 20 ml kyseliny chlorovodíkovej (4.1). Premieša sa. Nechá sa v pokoji, až sa ukončí únik kysličníka uhličitého. Pridá sa 400 ml vody a nechá sa pretrepávať 1/2 hodiny na rotačnej trepačke (5.4). Potom sa doplní po značku vodou, zmieša sa a filtruje cez suchý filter do suchej nádoby.

7.2. **Analýza roztoku**

Podľa zvoleného variantu sa do banky odmeria určité množstvo (podľa tab. 1) štandartného roztoku kyseliny sírovej. Pridá sa vhodné množstvo použitého roztoku indikátora (4.9.1 alebo 4.9.2) a v prípade potreby aj voda, aby sa získal roztok s objemom minimálne 50 ml. Koniec nástavca kondenzátora má byť ponorený pod hladinou roztoku.

Podľa údajov daných v tabuľke sa presnou pipetou odoberie alikvotná časť [1] číreho roztoku do destilačnej banky prístroja. Pridá sa voda, aby celkový objem bol okolo 350 ml a vhodí sa niekoľko granúl pemzy, aby sa zabránilo vzkypeniu.

Zloží sa destilačná aparatúra. Skontroluje sa tesnenie, aby nedošlo k úniku amoniaku. K roztoku v destilačnej banke sa pridá 10 ml koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného (4.8); v prípade, keď sa na rozpustenie vzorky použilo 20 ml kyseliny chlorovodíkovej (4.1), dávkuje sa 20 ml činidla do banky. Banka sa postupne ohrieva, aby nedošlo k prudkému varu. Keď roztok vrie, destiluje sa rýchlosťou cca 100 ml počas 10 - 15 minút. Celkový vydestilovaný objem má byť okolo 250 ml [2]. Keď sa už viac amoniaku nevyvíja, zberná nádoba sa zníži tak, aby koniec nástavca kondenzátora bol nad povrchom kvapaliny.

Vhodným činidlom sa zistí, či sa všetok amoniak kompletne vydestiloval. Nástavec kondenzátora sa umyje malým množstvom vody a titruje sa nadbytok kyseliny štandardným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného podľa použitej varianty (pozri poznámka 2).

Poznámka 2

Štandardné roztoky rôznej koncentrácie sa používajú pri spätnej titrácii za predpokladu, že objemy použité na titráciu neprekračujú 40 - 45 ml.

7.3. **Slepý pokus**

Urobí sa slepý pokus pri rovnakých podmienkach a berie sa do úvahy pri kalibrácii konečného výsledku.

7.4. **Kontrolný pokus**

Pred prevedením analýzy sa skontroluje dobrá funkčnosť zariadenia a správne použitie metódy, a to použitím alikvotnej časti čerstvo pripraveného roztoku síranu amónneho (4.11) obsahujúceho maximálne danou variantou predpísané množstvo dusíka.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Výsledok sa udáva ako percentuálny obsah amónneho dusíka v hnojive, ktorý bol zaslaný na analýzu.

9. PRÍLOHY

Ako sa uviedlo v poznámke 1 v 5.1 „Prístroje a zariadenia“, na obrázkoch 1, 2, 3 a 4 sú znázornené náčrty konštrukcie rôznych typov zariadení používaných v tomto dokumente.

---

[1] Vzhľadom na tab. 1, množstvo amónneho dusíka, prítomné v alikvótnom podiele, je približne nasledovné:
- 0,05 g pre variant a,
- 0,10 g pre variant b,
- 0,20 g pre variant c.

[2] Kondenzátor musí byť tak regulovateľný, aby bol zabezpečený kontinuálny tok kondenzátu. Destilácia sa má ukončiť po 30 - 40 minútach.

Tabuľka 1

Stanovenie amónneho dusíka a amónneho a dusičňanového dusíka v hnojivách

V tabuľkách sa udávajú navážky, riedenia a výpočet výsledkov variánt a, b, c danej metódy

Variant a

Približné maximálne množstvo destilovaného dusíka: 50 mg.

Množstvo 0,1 N kyseliny sírovej nadávkovanej do zbernej nádoby: 50 ml.

Spätná titrácia s 0,1 N NaOH alebo KOH.

Deklarovaný obsah dusíka (% N)	Navážka (g)	Riedenie (ml)	Destilované množstvo roztoku vzorky (ml)	Vyjadrenie výsledkov (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

Variant b

Približné maximálne množstvo destilovaného dusíka: 100 mg.

Množstvo 0,2 N kyseliny sírovej danej do zbernej nádoby: 50 ml.

Spätná titrácia s 0,2 N NaOH alebo KOH.

Deklarovaný obsah dusíka v hnojive (% N)	Navážka (g)	Riedenie (ml)	Destilované množstvo roztoku vzorky (ml)	Vyjadrenie výsledkov (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

Variant c

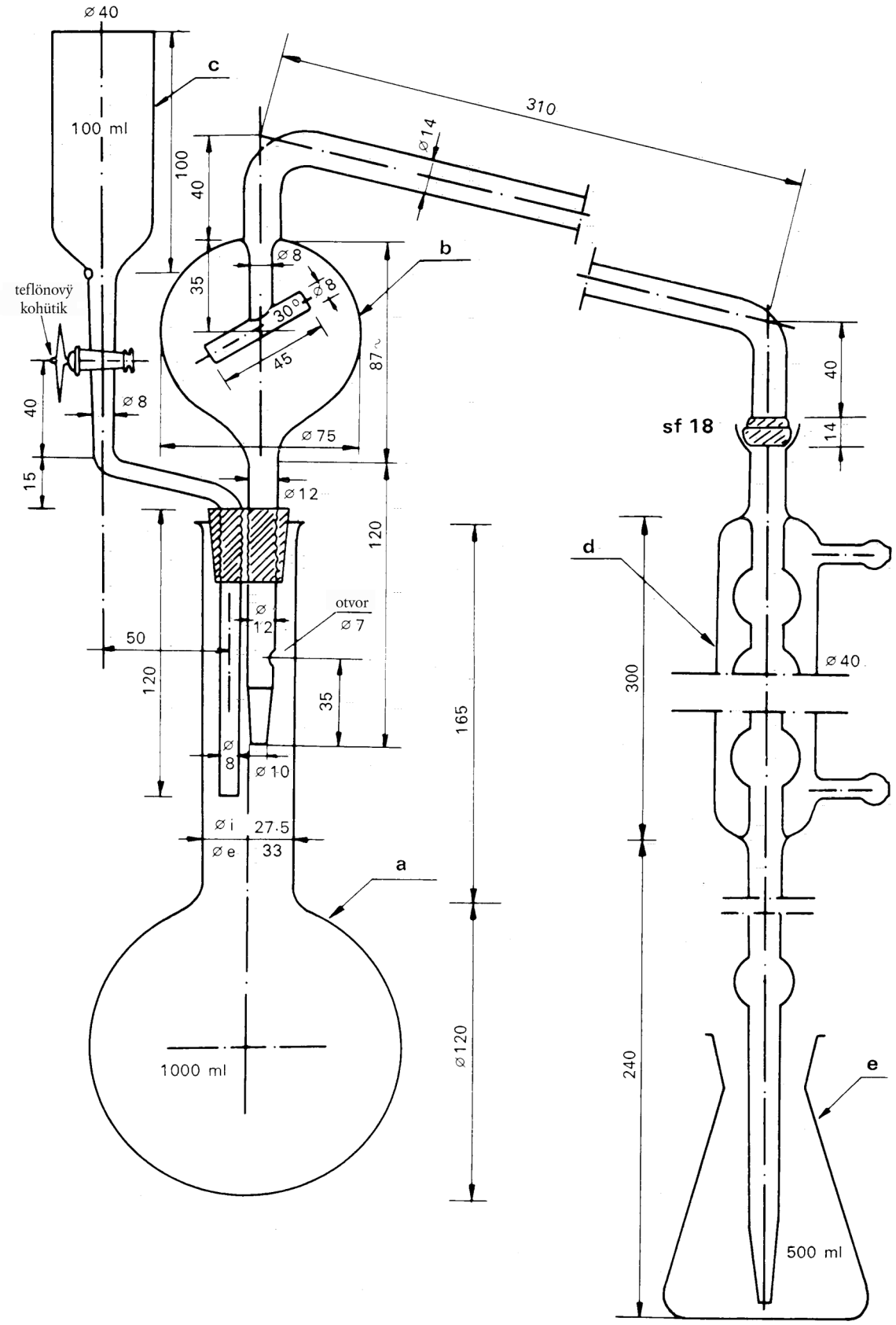
Približné maximálne množstvo destilovaného dusíka: 200 mg.

Množstvo 0,5 N kyseliny sírovej danej do zbernej nádoby: 35 ml.

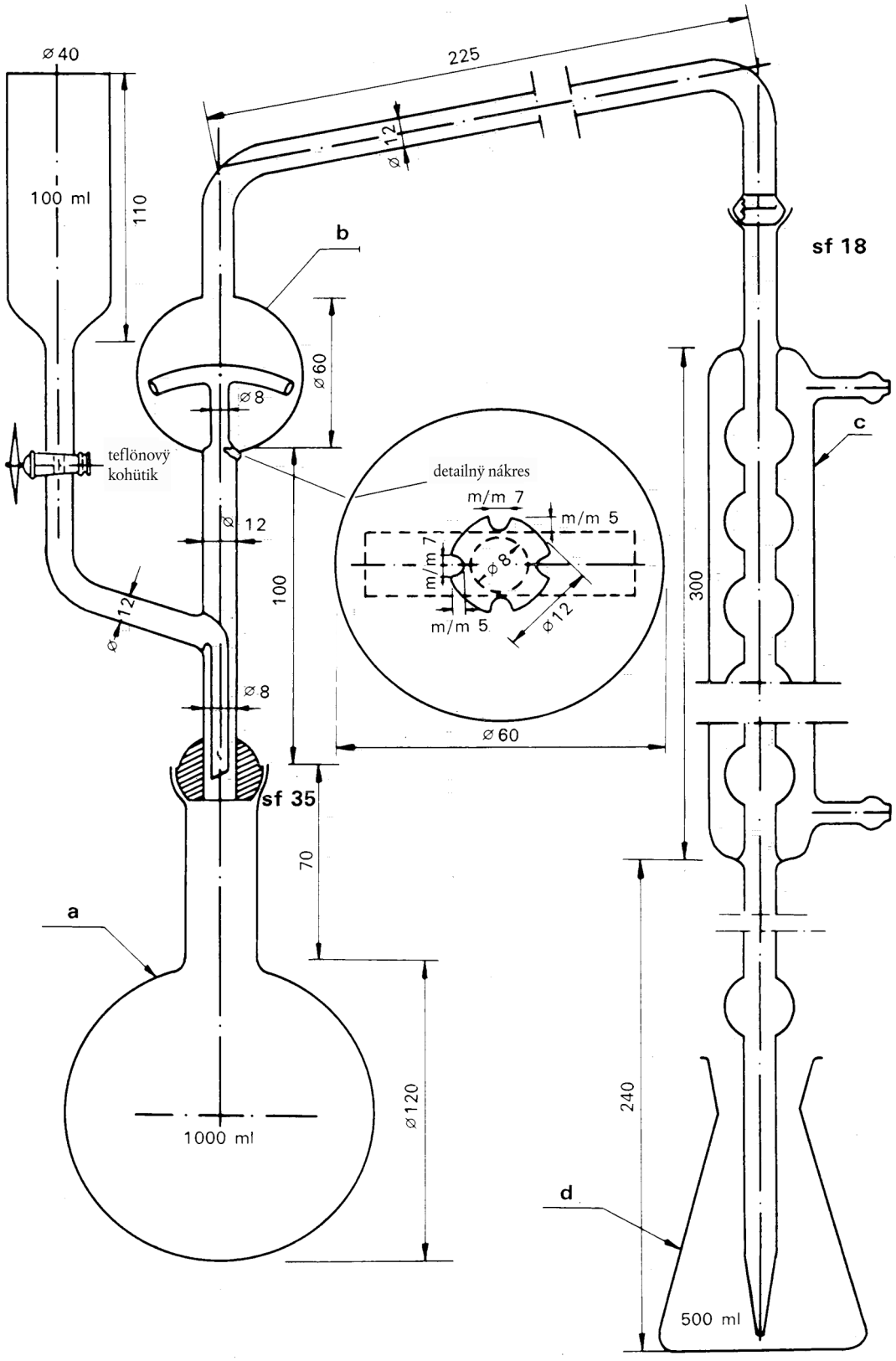
Spätná titrácia s NaOH alebo KOH 0,5 N.

Deklarovaný obsah dusíka v hnojive (% N)	Navážka (g)	Riedenie (ml)	Destilované množstvo roztoku vzorky (ml)	Vyjadrenie výsledkov (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

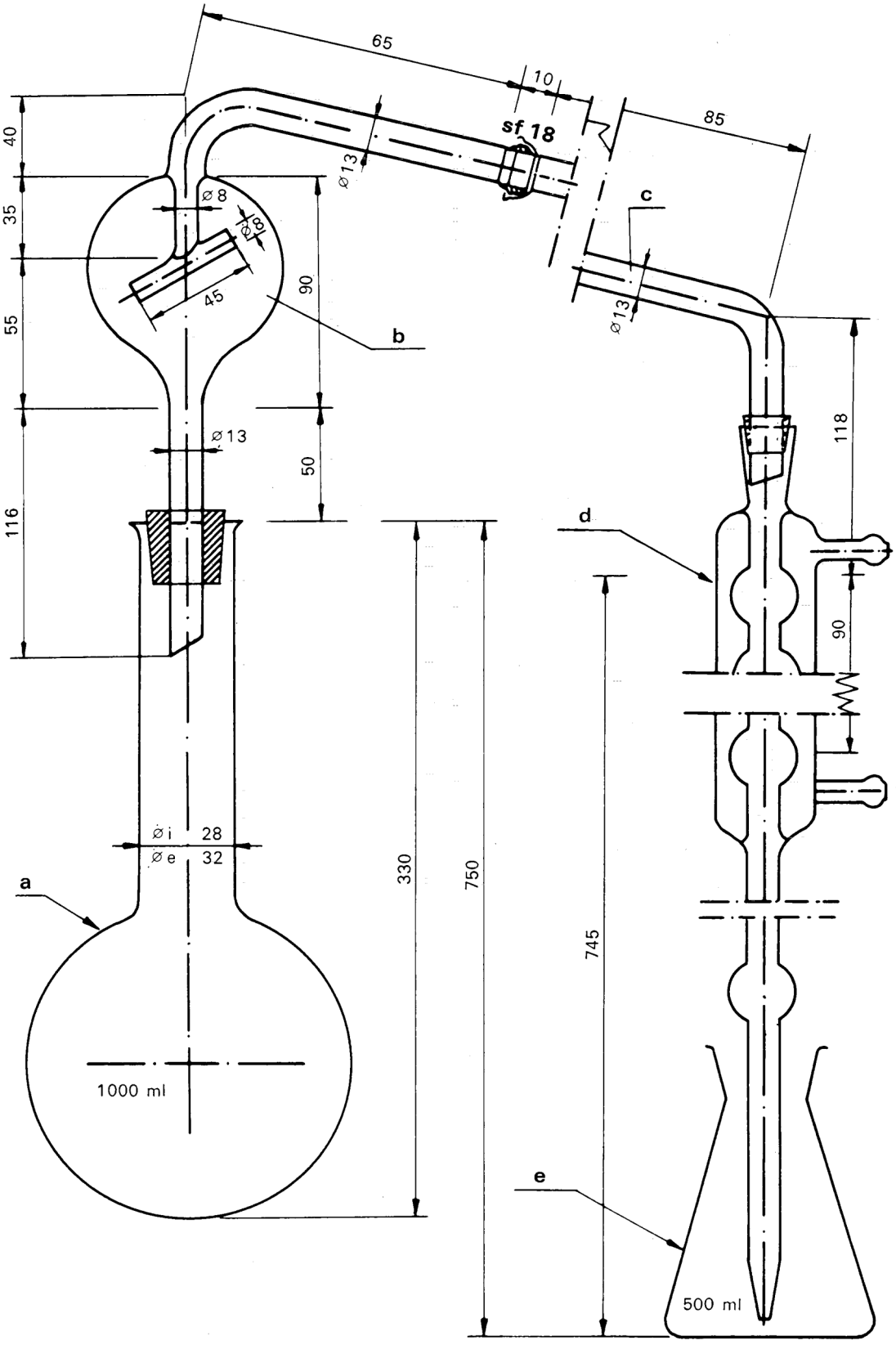
(1) Pre uvedený vzťah platí:
50 alebo 35 = je objem (ml) štandardného roztoku kyseliny sírovej, ktorý sa dáva do zbernej nádoby;
A = je objem (ml) hydroxidu sodného alebo draselného používaného pri spätnej titrácii;
F = je faktor obsahujúci navážku, riedenie, alikvotný podiel roztoku vzorky, ktorý sa destiluje a objemový ekvivalent.


⌀ 40
c
100 ml
310
⌀ 14
100
40
b
⌀ 8
35
⌀ 8
30°
45
87
teflónový kohútik
40
⌀ 8
⌀ 75
15
⌀ 12
120
sf 18
40
14
d
otvor
⌀ 7
⌀ 12
50
120
35
165
⌀ 8
⌀ 10
⌀ i
27.5
⌀ e
33
a
300
⌀ 40
1000 ml
⌀ 120
240
e
500 ml

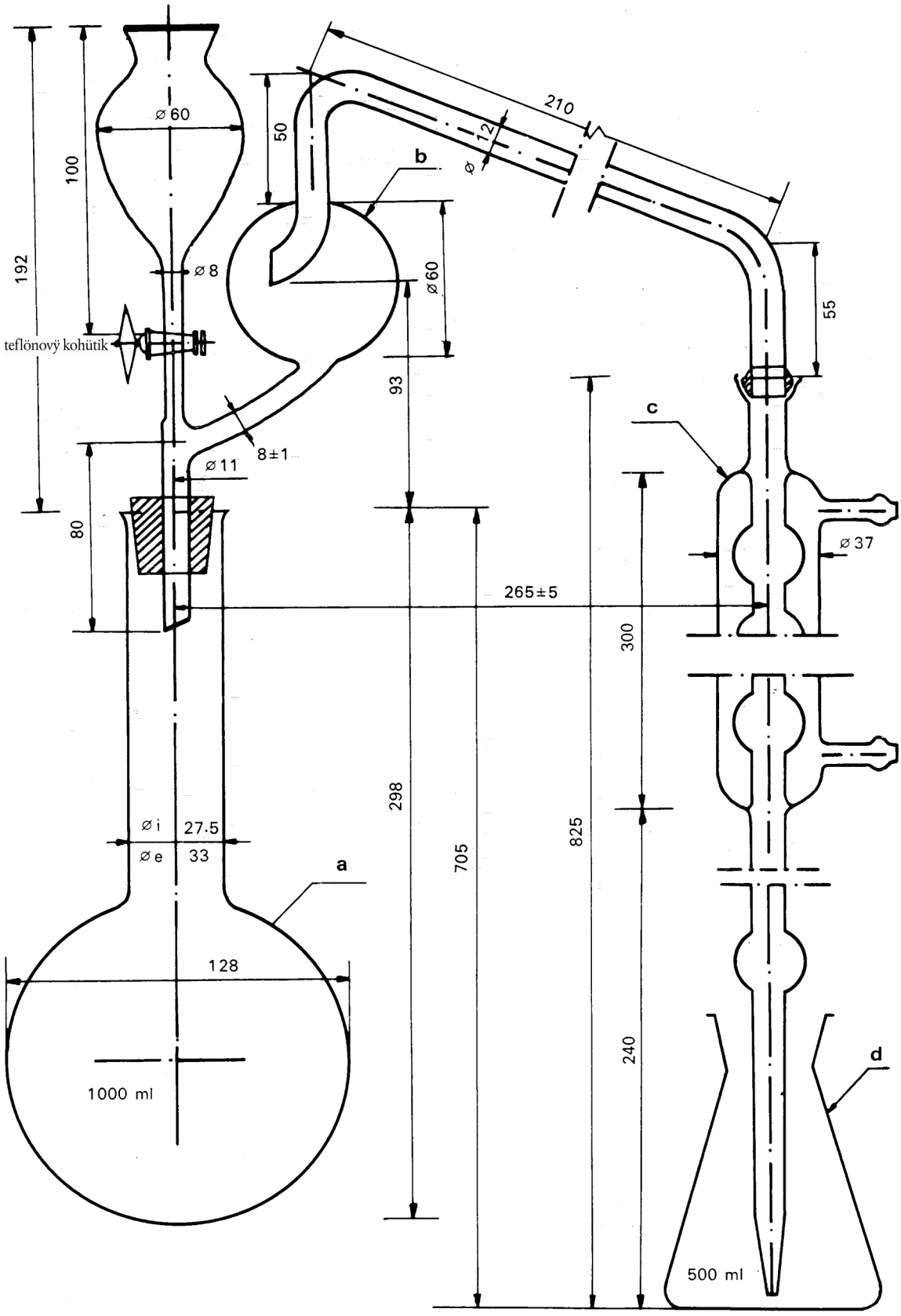
Obrázok 1


⌀40
225
⌀12
100 ml
110
b
sf 18
⌀60
⌀8
teflónový kohútik
detailný nákres
m/m 7
m/m 5
⌀12
100
300
c
⌀8
⌀60
sf 35
70
a
⌀120
1000 ml
240
d
500 ml

Obrázok 2


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

Obrázok 3


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

Obrázok 4

Vysvetlivky k obrázkom 1, 2, 3 a 4

Obrázok 1

a) Banka s guľatým dnom a dlhým hrdlom s objemom 1 000 ml.

b) Destilačná trubica s rozstrekovacou hadicou pripojená ku chladiču sférickou spojkou (18) (sférická spojka na pripojenie chladiča môže byť nahradená vhodnou gumovou spojkou).

c) Lievik s teflónovým kohútom, cez ktorý sa dávkuje hydroxid sodný (kohút môže byť tiež nahradený gumenou spojkou s príchytkou).

d) Šesťguľový chladič so sférickou spojkou (18) na hrdle, pripojený na výstupe k trubici skleneného nástavca malou gumenou hadičkou (ak spojenie k destilačnej trubici je urobené pomocou gumenej hadice, možno sférickú spojku nahradiť vhodnou gumenou zátkou).

e) 500 ml banka, do ktorej sa zbiera destilát.

Zariadenie je vyrobené z borosilikátového skla.

Obrázok 2

a) Banka s guľatým dnom, krátkym hrdlom, sférickou spojkou (35) s objemom 1 000 ml.

b) Destilačná trubica s rozstrekovacou hadicou, sférickou spojkou na konci (35) a so sférickou spojkou na výstupe (18), bočne pripojená s dávkovacím lievikom, ktorým sa dávkuje roztok hydroxidu sodného pomocou teflónového kohúta.

c) Šesťguľový chladič so sférickou spojkou (18) na hrdle. Na výstupe je pripojený k trubici skleneného nástavca malou gumenou spojkou.

d) 500 ml banka, do ktorej sa zbiera destilát.

Zariadenie je vyrobené z borosilikátového skla.

Obrázok 3

a) Banka s guľatým dnom, dlhým hrdlom, so zrnovitým otvorom s objemom 750 alebo 1 000 ml.

b) Destilačná trubica s rozstrekovacou hadicou a sférickou spojkou (18) na výstupe.

c) Trubica s kolenom a sférickou spojkou (18) na jednom konci. Odkvapkávací kónus na druhom konci (spojenie k destilačnej trubici môže byť realizované z gumenej hadice miesto sférickej spojky).

d) Šesťguľový chladič na výstupe spojený k trubici skleneného nástavca malou gumenou spojkou.

e) 500 ml banka, do ktorej sa zbiera destilát.

Zariadenie je vyrobené z borosilikátového skla.

Obrázok 4

a) Banka s guľatým dnom, dlhým hrdlom, so zvonovitým otvorom s objemom 1 000 ml.

b) Destilačná trubica s rozstrekovacou hadicou a sférickou spojkou (18) na výstupe, bočne pripojená k lieviku teflonovým kohútom na dávkovanie hydroxidu sodného (vhodná gumová zátka môže byť použitá miesto sférickej spojky; kohút môže byť nahradený gumenou hadičkou s vhodnou príchytkou).

c) Šesťguľový chladič so sférickou spojkou (18) na jednom konci, na výstupe pripojený gumenou hadičkou k trubici skleneného nástavca (v prípade, že spojenie s destilačnou trubicou sa realizuje gumenou hadicou, sférická spojka sa môže nahradiť vhodnou gumenou zátkou).

d) 500 ml banka, do ktorej sa zbiera destilát.

Zariadenie je vyrobené z borosilikátového skla.

Metódy 2.2

STANOVENIE DUSIČŇANOVÉHO A AMÓNNEHO DUSÍKA

Metóda 2.2.1

STANOVENIE DUSIČŇANOVÉHO A AMÓNNEHO DUSÍKA PODĽA ULSCHA

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia dusičňanového a amónneho dusíka redukciou podľa Ulscha.

2. ROZSAH POUŽITIA

Všetky dusíkaté hnojivá, nevynímajúc tie kombinované, v ktorých sa dusík nachádza výlučne len v dusičňanovej forme alebo v dusičňanovej aj amónnej forme.

3. PRINCÍP METÓDY

Redukcia dusičňanov a dusitanov na amoniak v prítomnosti kovových iónov v kyslom prostredí a vytesnenie vzniknutého amoniaku prídavkom nadbytku hydroxidu sodného: destilácia amoniaku a stanovenie výťažku amoniaku v známom objeme štandardného roztoku kyseliny sírovej. Titrácia nadbytku kyseliny sírovej so štandardným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda bez kysličníka uhličitého a bez všetkých dusikatých zlúčenín.

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

4.2. Kyselina sírová: 0,1 N

4.3. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez prítomných uhličitanov: 0,1 N

4.4. Roztok kyseliny sírovej, približne 30 % H2SO4 (W/V), bez prítomnosti amoniaku

4.5. Práškové železo zredukované vo vodíku (predpísané množstvo železa musí byť schopné zredukovať najmenej 0,05 g dusičňanového dusíka).

4.6. Roztok hydroxidu sodného, približne 30 % NaOH (d = 1,33), bez prítomnosti amoniaku

4.7. Roztoky indikátorov.

4.7.1. Zmesný indikátor.

Roztok A: 1 g metylovej červene sa rozpustí v 37 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného a doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylénovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 objem roztoku A s 2 objemami roztoku B.

Tento indikátor je fialový v kyslom prostredí, šedý v neutrálnom prostredí a zelený v alkalickom prostredí. Používa sa 0,5 ml, t. j. 10 kvapiek.

4.7.2. Roztok indikátora metylovej červenej

0,1 g metylovej červenej sa rozpustí v 50 ml 95 % etanolu. Doplní sa do 100 ml vodou a v prípade potreby sa prefiltruje.

Tento indikátor možno použiť v množstve 4 - 5 kvapiek miesto predchádzajúceho.

4.8. Proti vzkypeniu: granule pemzy premyté v kyseline chlorovodíkovej a vypálené.

4.9. Dusičňan sodný na analýzu.

5. LABORATÓRNE ZARIADENIA

Pozri metódu 2.1 „Stanovenie amónneho dusíka“.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1 „Príprava vzorky“.

7. METÓDA ANALÝZY

7.1. **Príprava roztoku**

Pozri metóda 2.1 „Stanovenie amónneho dusíka“.

7.2. **Postup**

Do zbernej banky sa nadávkuje presne odmerané množstvo štandardnej kyseliny sírovej podľa údajov v tab. 1 metódy 2.1 (variant a) a pridá sa vhodné množstvo roztoku indikátora 4.7.1 alebo 4.7.2. Koniec nástavca kondenzátora má byť ponorený pod hladinou štandardného roztoku kyseliny v banke.

Pomocou presnej pipety sa prenesie alikvotný podiel číreho roztoku podľa tab. 1 metódy 2.1 (variant a) do destilačnej banky prístroja. Pridá sa 350 ml vody, 20 ml 30 % roztoku kyseliny sírovej (4.4) a po premiešaní sa pridá 5 g zredukovaného železa (4.5). Hrdlo banky sa opláchne niekoľkými milimetrami vody. Do hrdla banky sa vloží malý levik s dlhou stopkou. Ohrieva sa počas 1 hodiny vo vodnom kúpeli. Potom sa stopka lievika opláchne niekoľkými mililitrami vody.

V snahe zabrániť akýmkoľvek stratám amoniaku, do destilačnej banky sa vleje 50 ml koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného (4.6). V prípade, že sa na rozpustenie vzorky použilo 20 ml kyseliny chlorovodíkovej (1 + 1) (4.1), do destilačnej banky sa nadávkuje 60 ml koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného (4.6). Potom sa zostaví destilačná aparatúra. Amoniak sa destiluje podľa postupu uvedeného v metóde 2.1.

7.3. **Slepý pokus**

Slepý pokus sa urobí pri rovnakých podmienkach (bez vzorky) a zohľadní sa pri konečnom výpočte výsledku.

7.4. **Kontrolný pokus**

Pred prebehnutím analýzy sa skontroluje funkčnosť zariadenia a správnosť aplikácie metódy, a to použitím alikvótnej časti čerstvo pripraveného roztoku dusičňanu sodného (4.9), obsahujúceho 0,045 až 0,050 g dusíka.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Výsledok sa udáva ako percentuálny obsah dusičňanového dusíka alebo amónneho aj dusičňanového dusíka v hnojive dodanom na analýzu.

Metóda 2.2.2

STANOVENIE DUSIČŇANOVÉHO A AMÓNNEHO DUSÍKA PODĽA ARNDA

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia dusičňanového a amónneho dusíka redukciou podľa Arnda (modifikovaný na každú variantu a, b, a c).

2. ROZSAH POUŽITIA

Pozri metódu 2.2.1.

3. PRINCÍP METÓDY

Redukcia dusičňanov a dusitanov na amoniak v neutrálnom vodnom roztoku v prítomnosti kovovej zliatiny (Arndovej zliatiny obsahujúcej 60 % Cu a 40 % Mg) a chloridu horečnatého.

Destilácia amoniaku a stanovenie výťažkov v známom objeme štandardného roztoku kyseliny sírovej. Nadbytok kyseliny sa titruje štandardným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda bez kysličníku uhličitého a bez všetkých dusíkatých zlúčenín.

4.1. Zriedená kyselina chlorovodíková: 1 objem HCl (d = 1,18) a 1 objem vody.

4.2. Kyselina sírová: 0,1 N

4.3. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez prítomných uhličitanov: 0,1 N } na variantu a.

4.4. Kyselina sírová: 0,2 N

4.5. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného, bez prítomných uhličitanov: 0,2 N } na variantu b (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.6. Kyselina sírová: 0,5 N

4.7. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného, bez prítomných uhličitanov: 0,5 N } na variantu c (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.8. Roztok hydroxidu sodného: približne 2 N.

4.9. Arndova zliatina na analýzu: má byť prášková, aby prešla sitom s veľkosťou oka menšou ako 1 mm^2.

4.10. Roztok 20 % chloridu horečnatého

200 g chloridu horečnatého ($MgCL_2.6H_2O$) sa rozpustí v približne 600 až 700 ml vody v banke s rovným dnom s objemom 1 litra. 15 g síranu horečnatého (MgSO4. 7H2O) sa pridáva, aby sa zabránilo peneniu roztoku.

Po pridaní 2 g kysličníka horečnatého a niekoľkých granúl pemzy sa varom zakoncentruje suspenzia na 200 ml. Vypudí sa amoniak do posledného zvyšku. Po vychladení sa objem doplní do 1 litra a prefiltruje sa.

4.11. Roztoky indikátorov

4.11.1. Zmesný indikátor.

Roztok A: 1 g metylovej červene sa rozpustí v 37 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného a doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 objem roztoku A s 2 objemami roztoku B.

Takto pripravený indikátor je fialový v kyslom prostredí, sivý v neutrálnom prostredí a zelený v alkalickom prostredí. Používa sa 0,5 ml, t. j.10 kvapiek indikátora.

4.11.2. Roztok indikátora metylovej červenej.

0,1 g metylovej červenej sa rozpustí v 50 ml 95 % etanolu. Doplní sa do 100 ml vodou a v prípade potreby sa prefiltruje. Tento indikátor možno použiť (4 - 5 kvapiek) miesto predchádzajúceho indikátora.

4.11.3. Roztok indikátora kongovej červene

3 g kongovej červene sa rozpustí v 1 litri teplej vody a v prípade potreby sa prefiltruje po vychladení roztoku. Tento indikátor je použiteľný miesto oboch horeuvedených pri neutralizácii kyslých extraktov pred destiláciou v množstve 0,5 ml na 100 ml roztoku, ktorý sa má neutralizovať.

4.12. Proti vzkypeniu roztoku počas varu: granule pemzy premyté v kyseline chlorovodíkovej, a potom vypálené.

4.13. Dusičňan sodný na analýzu.

5. ZARIADENIE

Pozri metódu 2.1 „Stanovenie amónneho dusíka“.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. METÓDA ANALÝZY

7.1. **Príprava roztoku**

Pozri metódu 2.1 „Stanovenie amónneho dusíka“.

7.2. **Analýza roztoku**

Podľa používanej varianty sa do zbernej banky nadávkuje presne odmerané množstvo štandardnej kyseliny sírovej podľa údajov v tab. 1 metódy 2.1. Pridá sa vhodné množstvo roztoku používaného indikátora (4.11.1 alebo 4.11.2) a nakoniec dostatočné množstvo vody, aby bol objem minimálne 50 ml. Koniec nástavca kondenzátora má byť ponorený pod hladinou roztoku v zbernej banke.

Podľa údajov v tab. 1 sa s presnou pipetou nadávkuje adekvátny podiel z číreho roztoku do destilačnej banky.

Pridá sa potrebné množstvo vody, aby sa získal celkový objem okolo 350 ml (pozri poznámku 1). Ďalej sa pridá 10 g Arndovej zliatiny (4.9), 50 ml roztoku chloridu horečnatého (4.10) a niekoľko granúl pemzy (4.12). Rýchle sa pripojí destilačná banka k destilačnej aparatúre. Pomaly sa vyhrieva počas 30 minút. Potom sa zintenzívni ohrev, aby sa amoniak začal destilovať. Destilácia prebieha počas cca 1 hodiny. Po tomto čase zvyšok v banke získa sirupovitú konzistenciu. Po skončení destilácie sa nadbytočná kyselina titruje v zbernej banke podľa postupu uvedeného v metóde 2.1.

Poznámka 1

V prípade, že roztok vzorky je kyslý [na rozpustenie vzorky sa dalo 20 ml HCl (1 + 1) (4.1)], alikvotnú časť vzatú na analýzu treba zneutralizovať podľa nasledovného postupu: do destilačnej banky s alikvotným podielom sa pridá okolo 250 ml vody, potrebné množstvo jedného z indikátorov (4.11.1, 4.11.2, 4.11.3) a dôkladne sa pretrepe.

Neutralizuje sa roztokom 2 N hydroxidu sodného (4.8) a opäť sa okyslí kvapkou kyseliny chlorovodíkovej (1 + 1) (4.1). Ďalej sa pokračuje podľa postupu v bode 7.2 (druhý riadok).

7.3. **Slepý pokus**

Slepý pokus sa realizuje za rovnakých podmienok a zohľadní sa pri výpočte konečného výsledku.

7.4. **Kontrolný pokus**

Pred prebehnutím analýzy sa skontroluje, či zariadenie spoľahlivo pracuje a či sa používa správna technika použitím čerstvo pripraveného roztoku dusičňanu sodného (4.13), obsahujúceho 0,050 až 0,150 g dusičňanového dusíka v závislosti od zvolenej varianty.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Pozri metódu 2.2.1.

Metóda 2.2.3

STANOVENIE DUSIČŇANOVÉHO A AMÓNNEHO DUSÍKA PODĽA DEVARDA

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda definuje postup stanovenia dusičňanového a amónneho dusíka redukciou podľa Devarda (modifikovaný na varianty a, b a c).

2. OBLASŤ POUŽITIA

Pozri metódu 2.2.1.

3. PRINCÍP METÓDY

Redukcia dusičňanov a dusitanov na amoniak v silne alkalickom roztoku s kovovou zliatinou obsahujúcou 45 % Al, 5 % Zn a 50 % Cu (Devardova zliatina). Destilácia amoniaku a stanovenie výťažku v známom množstve štandardnej kyseliny sírovej5 titrácia nadbytočnej kyseliny sírovej štandardným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda bez kysličníka uhličitého a bez všetkých dusíkatých zlúčenín.

4.1. Zriedená kyselina chlorovodíková: 1 objem HCl (d = 1,18) a 1 objem vody.

4.2. Kyselina sírová: 0,1 N

4.3. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez uhličitanov: 0,1 N } na variantu a.

4.4. Kyselina sírová: 0,2 N

4.5. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez uhličitanov: 0,2 N } na variantu b (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.6. Kyselina sírová: 0,5 N

4.7. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez uhličitanov: 0,5 N } na variantu c (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.8. Devardova zliatina na analýzu.

V práškovom stave, aby 90 - 100 % prešlo sitom s veľkosťou ôk menších ako 0,25 mm2 a 50 -75 % prešlo sitom s veľkosťou ôk menších ako 0,075 mm2.

Odporúčajú sa predbalené fľašky s obsahom maximálne 100 g.

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

4.10. Roztoky indikátorov.

4.10.1. Zmesný indikátor.

Roztok A: 1 g metylovej červene sa rozpustí v 37 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného a doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 objem roztoku A s 2 objemami roztoku B.

Takto pripravený indikátor je fialový v kyslom prostredí, šedý v neutrálnom prostredí a zelený v alkalickom prostredí. Odporúča sa používať 0,5 ml, t. j. 10 kvapiek indikátora.

4.10.2. Roztok indikátora metylovej červenej

0,1 g metylovej červenej sa rozpustí v 50 ml 95 % etanolu. Doplní sa do 100 ml vodou a v prípade potreby sa prefiltruje.

Tento indikátor sa používa miesto horeuvedeného indikátora v množstve 4 - 5 kvapiek.

4.11. Etanol, 95 - 96 %.

4.12. Dusičňan sodný na analýzu.

5. ZARIADENIE

Pozri metódu 2.1.

5.1. Destilačná aparatúra pozostáva z banky s guľatým dnom vhodnej veľkosti, pripojenej k chladiču a destilačnej trubici s rozstrekovacou hlavicou, aby sa zabránilo stratám amoniaku.

Na obrázku 5 je znázornená schválená aparatúra na toto stanovenie. Zvýraznené sú konštrukčné detaily aparatúry.

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

5.3. Odmerná banka 500 ml.

5.4. Rotačná trepačka s 35 - 40 otáčkami za minútu.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Príprava roztoku na analýzu**

Pozri metódu 2.1 „Stanovenie amónneho dusíka“.

7.2. **Analýza roztoku**

Množstvo dusičňanového dusíka prítomné v alikvotnom podiele roztoku nesmie presahovať maximálne množstvá uvedené v tabuľke 1.

Podľa zvolenej varianty sa do zbernej nádoby nadávkuje presne odmerné množstvo štandardnej kyseliny sírovej podľa údajov v tab. 1. Pridá sa vhodné množstvo zvoleného roztoku indikátora (4.10.1 alebo 4.10.2) a nakoniec potrebné množstvo vody, aby sa získal objem 50 ml. Koniec nástavca chladiča má byť pod povrchom roztoku. Prebublávač sa naplní destilovanou vodou.

Do destilačnej banky sa prenesie s presnou pipetou alikvotný podiel roztoku podľa údajov v tabuľke 1 metódy 2.1.

Do destilačnej banky sa pridá potrebné množstvo vody, aby sa získal objem 250 - 300 ml, ďalej sa pridá 5 ml etanolu (4.11) a 4 g Devardovej zliatiny (4.8). (Pozri poznámku 2).

Urobia sa potrebné opatrenia zabraňujúce úniku amoniaku; do banky sa nadávkuje 30 ml 30 % roztoku hydroxidu sodného (4.9). V prípade vzoriek rozpustných v kyslom prostredí sa pridá ďalšie množstvo roztoku hydroxidu s účelom zneutralizovať kyselinu chlorovodíkovú (4.1), prítomnú v alikvotnom podiele analyzovanej vzorky. Destilačná banka sa pripojí k aparatúre a skontroluje sa tesnosť spojov. Opatrne sa banka pretrepe, aby sa celý obsah banky dobre premiešal.

Banka sa pomaly ohrieva tak, aby po uplynutí cca 1/2 hodiny sa únik vodíka výrazne znížil a aby kvapalina stále vrela. Destilácia pokračuje zvýšením teploty tak, aby sa min. 200 ml kvapaliny vydestilovalo počas cca 30 minút (neodporúča sa destiláciu predlžovať na viac ako 45 minút).

Po skončení destilácie sa odpojí zberná banka od aparatúry. Dôkladne sa opláchne nástavec chladiča a prebublávačka, pričom sa tieto splašky zbierajú v titračnej banke. Nadbytočné množstvo kyseliny sa titruje podľa postupu v metóde 2.1.

Poznámka 2

V prítomnosti vápenatých solí ako dusičňan vápenatý a dusičňan vápenato-amónny je potrebné ešte pred destiláciou pridať 0,7 g fosforečňanu dvojsodného ($Na2HPO4.2H_2O$) na každý gram vzorky prítomný v alikvotnom podiele. Tým sa zabráni vzniku Ca(OH)2.

7.3. **Slepý pokus**

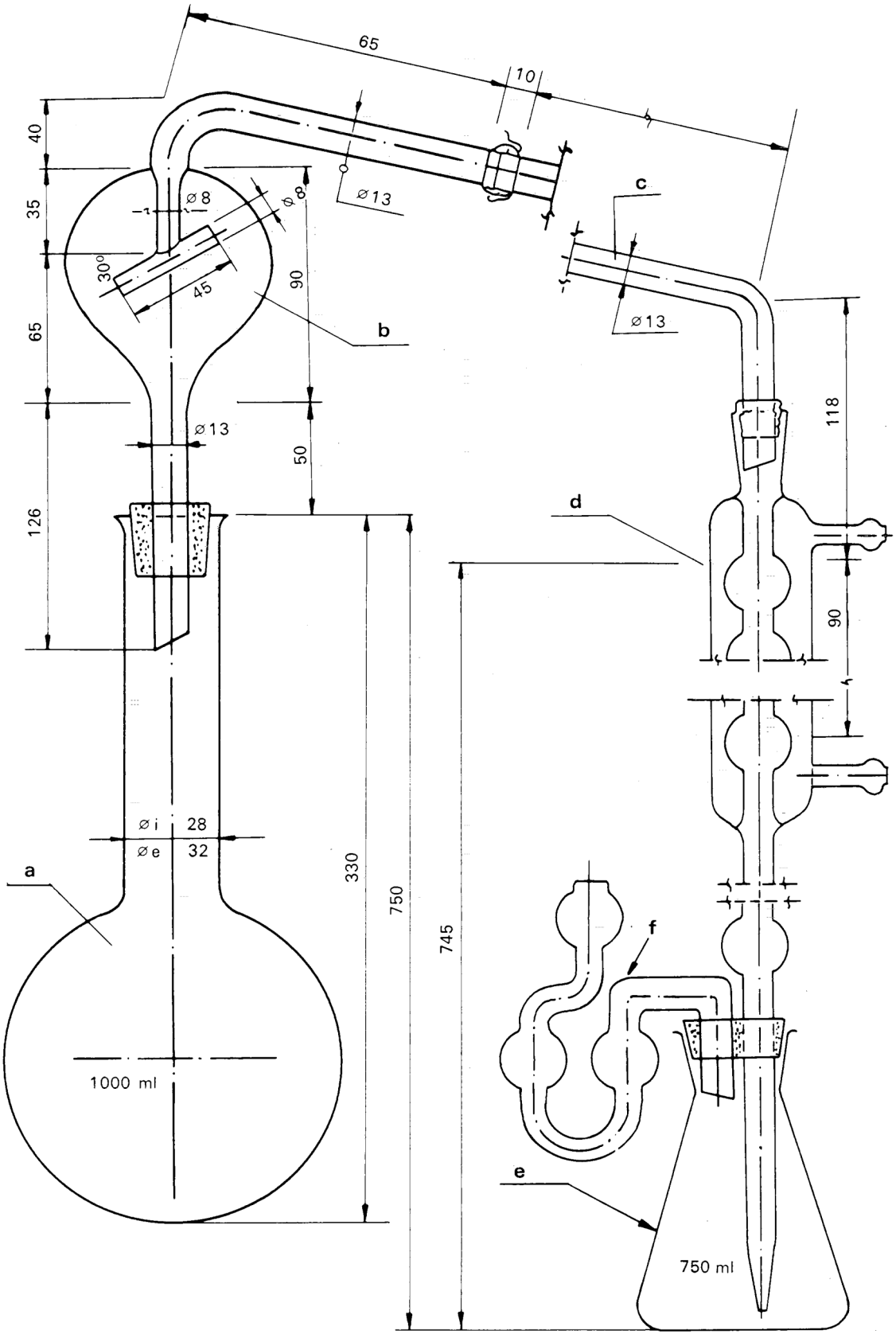
Slepý pokus (bez vzorky) sa urobí za rovnakých podmienok a treba ho zohľadniť vo výpočte konečného výsledku.

7.4. **Kontrolný pokus**

Pred realizáciou vlastnej analýzy sa skontroluje, či zariadenie dobre pracuje a či sa metóda správne aplikuje, použitím určitého podielu čerstvo pripraveného roztoku dusičňanu sodného (4.12), obsahujúceho podľa použitej varianty 0,5 až 0,150 g dusičňanového dusíka.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Pozri metódu 2.2.1.


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

Obrázok 5

Opis obrázka 5

a) 750 ml (1 000 ml) banka s guľatým dnom, dlhým hrdlom a zvonovitým otvorom.

b) Destilačná trubica s rozstrekovacou hlavicou a sférickou spojkou (18) na výstupe.

c) Trubica s kolenom a sférickou spojkou (18) na jednom konci. Na výstupe s odkvapkávacím kónusom (vhodné gumené spojenie môže byť použité miesto sférickej spojky).

d) Šesťguľový chladič s nástavcom upevneným v gumenej zátke spolu s prebublávačkou.

e) Zberná nádoba 750 ml.

f) Prebublávačka zabraňujúca stratám amoniaku.

Zariadenie je vyrobené z borosilikátového skla.

Metódy 2.3

STANOVENIE CELKOVÉHO DUSÍKA

Metóda 2.3.1

STANOVENIE CELKOVÉHO DUSÍKA V KYANAMIDE VÁPENATOM V NEPRÍTOMNOSTI DUSIČŇANOV

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument opisuje postup na stanovenie celkového dusíka v kyanamide vápenatom v neprítomnosti dusičňanov.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Výhradne pre kyanamid vápenatý (bez dusičňanov).

3. PRINCÍP METÓDY

Po Kjeldahlovom vyluhovaní sa vzniknutý amoniakálny dusík vytesní hydroxidom sodným. Zachytáva sa v štandardnom roztoku kyseliny sírovej.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda neobsahujúca kysličník uhličitý a žiadne dusíkaté zlúčeniny.

4.1. Zriedená kyselina sírová (d = 1,54): 1 objem kyseliny sírovej (d = 1,84) a 1 objem vody.

4.2. Síran draselný na analýzy.

4.3. Kysličník meďnatý: na každé stanovenie 0,3 - 0,4 g alebo 0,95 – 1,25 g pentahydrátu síranu meďnatého.

4.4. Roztok hydroxidu sodného, približne 30 % NaOH (d = 1,33), neobsahujúceho amoniak.

4.5. Kyselina sírová: 0,1 N

4.6. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného neobsahujúci uhličitany: 0,1 N } na variantu a (pozri metódu 2.1).

4.7. Kyselina sírová: 0,2 N

4.8. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného neobsahujúci uhličitany: 0,2 N } na variantu b (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.9. Kyselina sírová: 0,5 N

4.10. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného neobsahujúci uhličitany: 0,5 N } na variantu c (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.11. Roztoky indikátorov

4.11.1. Zmesný indikátor.

Roztok A: 1 g metylovej červene sa rozpustí v 37 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného a doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 objem roztoku A s 2 objemami roztoku B.

Pripravený indikátor je fialový v kyslom prostredí, šedý v neutrálnom prostredí a zelený v alkalickom prostredí. Indikátor sa dávkuje v množstve 0,5 ml (10 kvapiek).

4.11.2. Roztok indikátora metylovej červenej.

0,1 g metylovej červenej sa rozpustí v 50 ml 95 % etanolu. Doplní sa do 100 ml vodou. V prípade potreby sa filtruje. Tento indikátor (4 - 5 kvapiek) možno použiť miesto horeuvedeného indikátora.

4.12. Proti vzkypeniu roztoku počas varu: granule pemzy premyté v kyseline chlorovodíkovej, a potom vypálené.

4.13. Tiokyanát draselný na analýzy.

5. ZARIADENIE

5.1. Destilačná aparatúra, pozri metódu 2.1 „Stanovenie amónneho dusíka“.

5.2. Kjeldahlova banka s dlhým hrdlom vhodnej veľkosti.

5.3. Pipety 50, 100 a 200 ml.

5.4. Odmerná banka 250 ml.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Príprava roztoku**

Odváži sa 1 g vzorky s presnosťou 0,001 g a vloží sa do Kjeldahlovej banky. Pridá sa 50 ml zriedenej kyseliny sírovej (4.1), 10 až 15 g síranu draselného (4.2) a predpísaný katalyzátor (4.3). Zahrieva sa pomaly, aby sa vypudila voda, potom sa mierne varí počas 2 hodín, nechá sa vychladnúť a zriedi sa s 100 - 150 ml vody. Opäť sa vychladí a suspenzia sa kvantitatívne prenesie do odmernej banky 250 ml. Doplní sa vodou po rysku, premieša sa a filtuje sa cez suchý filter do suchej banky.

7.2. **Analýza roztoku**

Podľa použitej varianty (pozri metódu 2.1) sa pipetou prenesie 50, 100 alebo 200 ml získaného roztoku a amoniak sa vydestiluje metódou 2.1 pridaním dostatočného nadbytočného množstva roztoku NaOH (4.4).

7.3. **Slepý pokus**

Slepý pokus (bez vzorky) sa robí za rovnakých podmienkach a zohľadní sa pri kalkukácii konečného výsledku.

7.4. **Kontrolný pokus**

Pred realizáciou vlastnej analýzy sa preverí správna funkčnosť aparatúry a správne používanie metódy, a to nasledovne: analyzuje sa alikvotný podiel štandardného roztoku tiokyanátu draselného (4.13) s koncentráciou blízkou obsahu dusíka vo vzorke.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Výsledok sa udáva v percentách dusíka (N) v hnojive podľa výsledku analýzy.

Variant a: % N = (50 - A) × 0,7

Variant b: % N = (50 - A) × 0,7

Variant c: % N = (35 - A) × 0,875.

Metóda 2.3.2

STANOVENIE CELKOVÉHO DUSÍKA V KYANAMIDE VÁPENATOM V PRÍTOMNOSTI DUSIČŇANOV

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda udáva postup stanovenia celkového dusíka v kyanamide vápenatom.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Metóda je použiteľná pre kyanamid vápenatý obsahujúci dusičnany.

3. PRINCÍP METÓDY

Kjeldahlova metóda sa nedá priamo použiť pre kyanamidy vápenaté obsahujúce dusičnany. Preto sa dusičňanový dusík redukuje na amoniak s kovovým železom a chloridom cínatým pred Kjeldalovým vyluhovaním.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda bez kysličníka uhličitého a bez dusíkatých zlúčenín.

4.1. Kyselina sírová (d = 1,84).

4.2. Práškové železo redukované vodíkom.

4.3. Síran draselný, jemne pomletý, na analýzy.

4.4. Štandardný roztok kyseliny sírovej: 0,1 N

4.5. Štandardný roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez uhličitanov: 0,1 N

} na variantu a (pozri metódu 2.1).

4.6. Štandardný roztok kyseliny sírovej: 0,2 N

4.7. Štandardný roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez uhličitanov: 0,2 N

} na variantu b (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.8. Štandardný roztok kyseliny sírovej: 0,5 N

4.9. Štandardný roztok hydroxidu sodného alebo draselného bez uhličitanov: 0,5 N

} na variantu c (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.10. Roztoky indikátorov.

4.10.1. Zmesný indikátor.

Roztok A: 1 g metylovej červene sa rozpustí v 37 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného a doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 objem roztoku A s 2 objemami roztoku B.

Pripravený indikátor je fialový v kyslom prostredí, šedý v neutrálnom prostredí a zelený v alkalickom prostredí. Aplikuje sa 0,5 ml (10 kvapiek) indikátora.

4.10.2. Indikátor metylová červeň

Rozpustí sa 0,1 g metylovej červene v 50 ml 95 % etanolu, doplní sa do 100 ml vodou a v prípade potreby sa prefiltruje. Tento indikátor možno použiť (4 - 5 kvapiek) miesto horeuvedeného indikátora.

4.11. Roztok chloridu cínnatého

120 g SnCl2. 2H2O sa rozpustí v 400 ml koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej (d = 1,18) a doplní sa do 1 l vodou. Roztok musí byť úplne číry. Pripravuje sa tesne pred použitím. Je potrebné si overiť redukčnú schopnosť chloridu cínnatého.

Poznámka

0,5 g SnCl2. 2H2O sa rozpustí v 2 ml koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej (d = 1,18) a doplní sa vodou do 50 ml. Potom sa pridá 5 g Rochellovej soli (vínan sodno-draselný) a také množstvo bikarbonátu sodného, čistoty na analýzu, aby roztok vykazoval alkalickú reakciu pri určovaní pH lakmusovým papierom.

V prítomnosti roztoku škrobu ako indikátora sa roztok titruje 0,1 N roztokom jódu.

1 ml 0,1 N roztoku jódu zodpovedá 0,01128 g SnCl2. 2H2O.

Aspoň 80 % celkového v roztoku prítomného cínu musí byť v dvojvalentnej forme. Na titráciu sa použije min. 35 ml 0,1 N roztoku jódu.

4.12. Roztok hydroxidu sodného obsahujúci približne 30 % NaOH (d = 1,33), bez prítomnosti amoniaku.

4.13. Štandardný roztok dusičňanový – amónny.

Odváži sa do 250 ml odmernej banky 2,5 g dusičňanu draselného čistoty p.a. a 10,16 g síranu amónneho čistoty p.a. Po rozpustení vo vode a doplnení do 250 ml sa získa roztok, v ktorom 1 ml obsahuje 0,01 g draslíka.

4.14. Granule pemzy zabraňujúce vzkypeniu počas varu. Premyté kyselinou chlorovodíkovou a kalcinované.

5. ZARIADENIE

Pozri metódu 2.3.1.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Príprava roztoku**

Naváži sa 1 g vzorky (s presnosťou 0,001 g) do Kjeldahlovej banky. Pridá sa 0,5 g práškového železa (4.2) a 50 ml roztoku chloridu cínatého (4.11). Premieša sa a nechá sa stáť 1/2 hodiny, pričom sa v 10. a 20. minúte premieša. Potom sa pridá 10 g síranu draselného (4.3) a 30 ml kyseliny sírovej (4.1). Roztok sa varí. Po objavení sa bielych výparov sa ešte varí počas 1 hodiny. Po samovoľnom vychladení sa zriedi so 100 - 150 ml vody. Suspenzia sa kvantitatívne prenesie do 250 ml odmernej banky a po vychladení sa doplní vodou. Premieša sa a filtruje cez suchý filter do suchej banky. Miesto odsávania suspenzie cez sifón (pre varianty a, b alebo c, metóda 2.1), sa amónny dusík môže vydestilovať priamo z roztoku po pridaní potrebného nadbytočného množstva hydroxidu sodného (4.12).

7.2. **Analýza roztoku**

Zo získaného roztoku sa odpipetuje 50, 100 alebo 200 ml v súlade s variantou a, b alebo c opísanou v metóde 2.1. Amoniak sa vydestiluje podľa postupu opísaného v metóde 2.1. Do destilačnej banky treba dať dostatočne nadbytočné množstvo roztoku hydroxidu sodného (4.12).

7.3. **Slepý pokus**

Slepý pokus sa robí (bez vzorky) za rovnakých podmienok a zohľadní sa pri výpočte konečného výsledku.

7.4. **Kontrolný pokus**

Pred realizáciou vlastnej analýzy sa skontroluje, či zariadenie správne pracuje a či sa metóda správne aplikuje a to použitím štandardného roztoku obsahujúceho také množstvo amónneho a dusičňanového dusíka, ktoré je blízke obsahu kyanamidového a dusičňanového dusíka v dusíkatom kyanamide vápenatom.

Na tento účel sa nadávkuje 20 ml štandardného roztoku (4.13) do Kjeldahlovej banky.

Analýza sa prevedie podľa metódy opísanej v 7.1 a 7.2.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Výsledok analýzy sa udáva v percentách celkového dusíka (N) v hnojive, ktorý bol dodaný na analýzu.

Variant a: % N = (50 - A) × 0,7.

Variant b: % N = (50 - A) × 0,7.

Variant c: % N = (35 - A) × 0,875.

Metóda 2.3.3

STANOVENIE CELKOVÉHO DUSÍKA V MOČOVINE

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument opisuje postup stanovenia celkového dusíka v močovine.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Táto metóda sa používa výhradne pri bezdusičňanových močovinových hnojivách.

3. PRINCÍP METÓDY

Močovina sa kvanitatívne premení na amoniak v prítomnosti kyseliny sírovej procesom varenia. Získaný amoniak sa zo zásaditého prostredia vydestiluje do nadbytočnej štandardnej kyseliny sírovej. Nezreagované množstvo kyseliny sa titruje štandardným zásaditým roztokom.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda bez kysličníka uhličitého a všetkých dusíkatých zlúčenín.

4.1. Kyselina sírová, koncentrovaná (d = 1,84).

4.2. Roztok hydroxidu sodného, približne 30 % NaOH (d = 1,33) bez prítomnosti amoniaku.

4.3. Kyselina sírová: 0,1 N

4.4. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného, bez uhličitanov: 0,1 N } pre variantu a (pozri metód 2.1).

4.5. Kyselina sírová: 0,2 N

4.6. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného, bez uhličitanov: 0,2 N } pre variantu b (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.7. Kyselina sírová: 0,5 N

4.8. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného, bez uhličitanov: 0,5 N } pre variantu c (pozri poznámku 2, metóda 2.1).

4.9. Roztoky indikátorov.

4.9.1. Zmesný indikátor.

Roztok A: 1 g metylovej červene sa rozpustí v 37 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného a doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 objem roztoku A s 2 objemami roztoku B.

Pripravený indikátor je fialový v kyslom prostredí, šedý v neutrálnom prostredí a zelený v alkalickom prostredí. Indikátor sa používa v množstve 0,5 ml (10 kvapiek).

4.9.2. Roztok indikátora metylovej červenej.

0,1 g metylovej červenej sa rozpustí v 50 ml 95 % etanolu. Doplní sa do 100 ml vodou. V prípade potreby sa filtruje. Tento indikátor (4 - 5 kvapiek) možno použiť miesto horeuvedeného indikátora.

4.10. Granuly pemzy premyté v kyseline chlorovodíkovej a vypálené sa používajú proti vzkypeniu počas varu.

4.11. Močovina, čistoty p. a.

5. ZARIADENIE

5.1. Destilačná aparatúra, pozri metódu 2.1 „Stanovenie amónneho dusíka“.

5.2. Odmerná banka 500 ml.

5.3. Pipety 25, 50 a 100 ml.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Príprava roztoku**

2,5 g vzorky sa naváži s presnosťou 0,001 g do 300 ml Kjeldahlovej banky a navlhčí sa 20 ml vody. Počas miešania sa pridáva 20 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.1). Pridá sa niekoľko varných sklenených guliek, aby sa predišlo vzkypeniu roztoku. Lievik s dlhou stopkou sa vloží do hrdla banky, aby sa zabránilo rozstrekovaniu roztoku. Roztok sa začne vyhrievať, najprv pomaly, a potom rýchlejšie, až kým nezačnú vznikať biele výpary (30 - 40 minút).

Po vychladení sa obsah banky zriedi so 100 - 150 ml vody. Kvantitatívne sa prenesie do 500 ml odmernej banky a sediment sa vyhodí. Nechá sa vychladnúť na izbovú teplotu. Objem sa doplní vodou, premieša sa a, keď je potrebné, filtruje sa cez suchý filter do suchej nádoby.

7.2. **Analýza roztoku**

Presnou pipetou sa prenesie 25, 50 alebo 100 ml, podľa používanej varianty (pozri metódu 2.1) roztoku do destilačnej banky. Amoniak sa vydestiluje podľa postupu uvedeného v metóde 2.1 v prítomnosti nadbytočného množstva NaOH (d = 1,33) (4.2) v destilačnej banke.

7.3. **Slepý pokus**

Slepý pokus sa urobí (bez prítomnosti vzorky) za rovnakých podmienok a zohľadní sa pri výpočte konečného výsledku.

7.4. **Kontrolný pokus**

Pred realizáciou vlastnej analýzy sa skontroluje, či zariadenie správne pracuje a či sa metóda správne používa, a to použitím alikvotného podielu čerstvo pripraveného roztoku močoviny (4.11).

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Výsledky sa udávajú v percentách dusíka (N) prítomného v hnojive, dodaného na analýzu:

Variant a: % N = (50 - A) × 1,12.

Variant b: % N = (50 - A) × 1,12.

Variant c: % N = (35 - A) × 1,40.

Metóda 2.4

STANOVENIE KYANAMIDOVÉHO DUSÍKA

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument opisuje proces stanovenia kyanamidového dusíka.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Na kyanamid vápenatý a pre zmesný kyanamid a dusičňan vápenatý.

3. PRINCÍP METÓDY

Kyanamidový dusík sa vyzráža ako strieborný komplex a použije sa Kjeldahlova metóda.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda bez kysličníka uhličitého a všetkých dusíkatých zlúčenín.

4.1. Ľadová kyselina octová.

4.2. Amónny roztok obsahujúci 10 hmot. % plynného amoniaku (d = 0,96).

4.3. Strieborný amónny roztok podľa Tollensa.

Zmieša sa 500 ml 10 % vodného roztoku dusičňanu strieborného ($AgNO_3$) s 500 ml 10 % roztoku amoniaku (4.2).

Roztok sa nemá zbytočne vystavovať svetlu, teplu a vzduchu. Normálne je roztok použiteľný niekoľko rokov. Čírosť roztoku signalizuje jeho dobrú kvalitu.

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

4.5. Síran draselný, čistoty p.a.

4.6. 0,3 - 0,4 g oxidu meďnatého (CuO) alebo ekvivalentné množstvo 0,95 - 1,25 g síranu meďnatého pentahydrátu sa spotrebuje na každé stanovenie.

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

4.8. Kyselina sírová: 0,1 N

4.9. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného: 0,1 N.

4.10. Roztoky indikátorov.

4.10.1. Zmesný indikátor.

Roztok A: 1 g metylovej červene sa rozpustí v 37 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného a doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 objem roztoku A s 2 objemami roztoku B.

Pripravený indikátor je fialový v kyslom prostredí, šedý v neutrálnom prostredí a zelený v alkalickom prostredí. Používa sa 0,5 ml, t. j. 10 kvapiek indikátora.

4.10.2. Roztok indikátora metylovej červenej.

0,1 g metylovej červenej sa rozpustí v 50 ml 95 % etanolu. Doplní sa vodou do 100 ml. V prípade potreby sa filtruje. Tento indikátor (4 - 5 kvapiek) možno použiť miesto horeuvedeného indikátora.

4.11. Proti vzkypeniu roztoku počas varu sa používajú granuly pemzy po premytí v kyseline chlorovodíkovej a po následnom vypálení.

4.12. Tiokyanát draselný, čistoty p. a.

5. ZARIADENIE

5.1. Destilačné zariadenie, pozri metódu 2.1 „Stanovenie amónneho dusíka“.

5.2. 500 ml odmerná banka (napr. Stohmannova).

5.3. Kjeldahlova fľaša s dlhým hrdlom s objemom 300 - 500 ml.

5.4. 50 ml pipeta.

5.5. Rotačná trepačka s 35 - 40 otáčkami za minútu.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Bezpečnostné opatrenia**

Vždy, keď sa pracuje s amónnym roztokom striebra, treba nosiť ochranné okuliare. Pri vytvorení blany na povrchu kvapaliny už nepatrným pohybom môže dôjsť k explózii. Pri práci sa nemožno zaobísť bez veľkej obozretnosti.

7.2. **Príprava roztoku na analýzu**

Odváži sa 2,5 g vzorky s presnosťou 0,001 g a vloží sa do malej sklenenej trecej misky. Vzorka sa trikrát rozotiera s vodou, pričom sa voda zlieva po každom rozotretí do 500 ml odmernej Stohmannovej banky. Celá vzorka sa kvantitatívne prenesie do Stohmannovej banky, trecia miska, tĺčik a lievik sa umyjú vodou. Po doplnení vodou cca na 400 ml sa pridá 15 ml kyseliny octovej (4.1). Na rotačnej trepačke (5.5) sa pretrepáva počas 2 hodín.

Doplní sa do 500 ml vodou, premieša sa a prefiltruje sa.

Analýza sa musí urobiť tak rýchlo, ako je to len možné.

7.3. **Analýza roztoku**

50 ml filtrátu sa prenesie do 250 ml kadičky.

Roztok amoniaku (4.2) sa pridáva do slabo zásaditej reakcie, a potom sa pridá teplý amónny dusičňan strieborný (4.3), aby sa vyzrážal strieborný kyanamidový komplex, ktorý je žltej farby.

Nechá sa ustáť cez noc, potom sa filtruje a zrazenina sa premýva studenou vodou, až kým sa všetok amoniak neodstráni.

Do Kjeldahlovej banky sa prenesie ešte vlhký filter so zrazeninou, pridá sa 10 - 15 g síranu draselného (4.5), katalyzátor (4.6) v predpísanom množstve, ďalej 50 ml vody a 25 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.4).

Banka sa pomaly zahrieva počas mierneho pretrepávania, až kým sa roztok nezačne variť. Potom sa roztok zahrieva intenzívnejšie, varí sa, až sa odfarbí alebo sa sfarbí do slabozelena.

Roztok sa udržiava pri vare ešte hodinu, potom sa odstaví a nechá sa vychladnúť.

Z Kjeldahlovej banky sa kvapalina kvantitatívne prenesie do destilačnej banky, pridajú sa granule pemzy (4.11) zabraňujúce vzkypeniu roztoku a doplní sa vodou do celkového objemu 350 ml. Roztok sa premieša a nechá sa vychladnúť.

Amoniak sa vydestiluje podľa metódy 2.1 použijúc variantu a, v prítomnosti dostatočného nadbytku roztoku NaOH (4.7).

7.4. **Slepý pokus**

Slepý pokus (bez vzorky) sa urobí za rovnakých podmienok a zohľadní sa pri výpočte konečného výsledku.

7.5. **Kontrolný pokus**

Pred realizáciou analýzy sa skontroluje zariadenie, či pracuje správne a či sa používa správna aplikácia metódy, a to použitím alikvotnej časti štandardného roztoku tiokyanátu draselného (4.12), ktorý zodpovedá 0,05 g dusíka.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Výsledky sa udávajú v percentách kyanamidového dusíka, stanoveného v hnojive dodanom na analýzu.

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

Metóda 2.5

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENIE BIURETU V MOČOVINE

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje metódu stanovenia biuretu v močovine.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Metóda sa aplikuje výhradne na močovinu.

3. PRINCÍP METÓDY

V zásaditom prostredí v prítomnosti vínanu sodno-draselného vytvára biuret s dvojmocnou meďou fialovú meďnatú zlúčeninu. Zafarbenie roztoku sa meria pri cca vlnovej dĺžke 546 nm (nanometrov).

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda zbavená kysličníka uhličitého a amoniaku. Kvalita používanej vody je veľmi dôležitá pri realizácii tohto stanovenia.

4.1. Metanol.

4.2. Roztok kyseliny sírovej, približne 0,1 N.

4.3. Roztok hydroxidu sodného, približne 0,1 N.

4.4. Zásaditý roztok vínanu sodno-draselného.

40 g hydroxidu sodného sa rozpustí v 500 ml vody v odmernej 1 litrovej banke a nechá sa vychladiť. Po pridaní 50 g vínanu sodno-draselného (NaKC4H4O6.4H2O) sa doplní po značku a nechá sa 24 hodín odstáť.

4.5. Roztok síranu meďnatého.

V 1 litrovej odmernej banke sa rozpustí 15 g síranu meďnatého (CuSO4.5H2O) v 500 ml vody a doplní sa po značku.

4.6. Čerstvo pripravený štandardný roztok biuretu.

V 250 ml odmernej banke sa rozpustí 0,25 g čistého biuretu [1] vo vode. Doplní sa do 250 ml. Koncentrácia pripraveného roztoku je 0,001 g biuretu/ml.

4.7. Roztok indikátora.

V 100 ml odmernej banke sa rozpustí 0,1 g metylovej červene v 50 ml 95 % etanolu a doplní sa vodou. Ak sa v roztoku nachádzajú nerozpustné čiastočky, treba ho prefiltrovať.

5. ZARIADENIE

5.1. Spektrofotometer alebo fotometer s filtrami majúcimi takú citlivosť a presnosť, ktorá umožňuje reprodukciu meraní menších ako 0,5 % T [2].

5.2. Odmerné banky 100, 250 a 1 000 ml, delené.

5.3. Delené pipety 2, 5, 10, 20, 25 a 50 ml alebo 25 ml byreta s delením 0,05 ml.

5.4. Kadička 250 ml.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Príprava štandardných kriviek**

Do dvoch sád 100 ml odmerných baniek sa nadávkuje 0, 2, 5, 10, 20, 25 a 50 ml zo štandardného roztoku biuretu (4.6). Objem sa doplní do cca 50 ml vodou a pridá sa 1 kvapka indikátora (4.7). Keď je potreba, neutralizuje sa 0,1 N kyselinou sírovou (4.2). Počas stáleho miešania sa pridá 20 ml alkalického roztoku vínanu (4.4), a potom 20 ml roztoku síranu meďnatého (4.5).

[1] Biuret možno prečistiť pred použitím nasledovným postupom: premyje sa amónným roztokom (10 %), potom sa premyje acetónom a suší sa vo vákuu.

[2] Pozri bod 9 „Doplnok”.

Poznámka

Objemy roztokov sa merajú dvomi presnými byretami alebo lepšie stále počas celej analýzy pipetami.

Doplnia sa do 100 ml destilovanou vodou, zmiešajú sa a nechajú sa ustáť počas 15 minút pri 30 ± 2 °C.

Pri použití kyviet s vhodnou hrúbkou sa pri vlnovej dĺžke 546 nm merajú absorbancie každého roztoku voči „0“ biuretovému roztoku ako referenčnej hodnote.

Kalibračná krivka sa zostaví z hodnôt absorbancii voči prislúchajúcim množstvám biuretu udaného v mg.

7.2. **Príprava meraného roztoku**

Odváži sa 10 g pripravenej vzorky s presnosťou na 0,001 g a rozpustí sa v cca 150 ml v 250 ml odmernej banke. Doplní sa po značku. V prípade potreby sa filtruje.

Pripomienka č. 1

V prípade, ak vzorka obsahuje viac ako 0,015 g amónneho dusíka, vzorka sa rozpustí v 50 ml metanolu (4.1) v 250 ml kadičke. Odparovaním sa objem zredukuje na cca 25 ml. Kvantitatívne sa prenesie do 250 ml odmernej banky, kde sa doplní po rysku vodou. V prípade potreby sa filtruje cez skladaný filter do suchej zbernej nádoby.

Pripomienka č. 2

Eliminácia opalescencie sa urobí nasledovným postupom: ak v roztoku sú prítomné nejaké koloidné substancie, tieto môžu spôsobiť problémy s filtráciou. Preto príprava merného roztoku sa urobí nasledovným postupom: vzorka sa rozpustrí v 150 ml vody, pridajú sa 2 ml 1 N kyseliny chlorovodíkovej a roztok sa prefiltruje cez dve vrstvy veľmi jemného filtra do odmernej 250 banky. Filtre sa premyjú vodou a objem sa doplní. Postupuje sa ďalej podľa postupu uvedeného v 7.3 „Stanovenie“.

7.3. **Stanovenie**

Podľa predpokladaného obsahu biuretu vo vzorke sa z pripravaného roztoku (7.2) nadávkuje pomocou pipety 25 alebo 50 ml roztoku do 100 ml odmernej banky. V prípade potreby sa zneutralizuje s 0,1 N reagentom (podľa potreby 4.2 alebo 4.3) v prítomnosti indikátora metylovej červeni. Ďalej sa s rovnakou presnosťou ako pri zhotovovaní kalibračnej krivky nadávkuje 20 ml alkalického roztoku vínanu sodnodraselného (4.4) a 20 ml roztoku medi (4.5). Doplní sa po značku, dôkladne sa premieša a nechá sa stáť 15 minút pri 30 ± 2 °C.

Potom sa robia fotometrické stanovenia a vypočíta sa množstvo biuretu prítomného v močovine.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Percentá biuretu sa vypočítajú podľa vzťahu kde: C je hmotnosť (mg) biuretu odčítaná z kalibračnej krivky, V je objem alikvotu.

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

9. PRÍLOHA

Keď J_o je intenzita monochromatického lúča (danej vlnovej dĺžky) pred a J po prejdení priesvitným telesom, platia nasledovné vzťahy:

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

— opacita: $O = \frac{J_o}{J}$

— optická hustota: $E = \log O$

— optická hustota na jednotku optického toku: $k = \frac{E}{s}$

— koeficient špecifickej optickej hustoty: $K = \frac{E}{c \times s}$

kde:

s = je hrúbka vzorky (cm),

c = je koncentrácia (mg/l),

k = je špecifický faktor každej substancie podľa Lambert - Beerovho zákona.

Metódy 2.6

STANOVENIE RÔZNYCH FORIEM DUSÍKA VO VZORKE

Metóda 2.6.1

STANOVENIE RÔZNYCH FORIEM DUSÍKA VO VZORKE HNOJÍV OBSAHUJÚCICH DUSÍK V DUSIČŇANOVEJ, AMÓNNEJ, MOČOVINOVEJ A KYANAMIDOVEJ FORME

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda definuje postup stanovenia ľubovolnej formy dusíka v prítomnosti akejkoľvek inej formy dusíka.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Všetky hnojivá podľa smernice 76/116/EHS obsahujúce dusík v akejkoľvek forme.

3. PRINCÍP METÓDY

3.1. **Celkový rozpustný a nerozpustný dusík**

Podľa zoznamu štandardných hnojív (príloha I smernice 76/116/EHS) je táto metóda uplatniteľná na produkty obsahujúce kyanamid vápenatý.

3.1.1. Ak hnojivo neobsahuje dusičnany, vzorka sa priamo mineralizuje Kjeldahlovým vyluhovaním.

3.1.2. Ak hnojivo obsahuje dusičnany, vzorka sa mineralizuje po jej zredukovaní s kovovým iónom a chloridom cínatým.

V oboch prípadoch sa amoniak stanoví podľa metódy 2.1.

Poznámka

Ak sa analýzou ukáže, že obsah nerozpustného dusíka je väčší ako 0,5, možno predpokladať, že hnojivo obsahuje také formy nerozpustného dusíka, ktoré nie sú v zozname smernice 76/116/EHS.

3.2. **Formy rozpustného dusíka**

Z rovnakého roztoku vzorky sa v jednotlivých alikvotných častiach stanovujú nasledovné formy rozpustného dusíka:

3.2.1. celkový rozpustný dusík:

3.2.1.1. v neprítomnosti dusičňanov sa priamo mineralizuje Kjeldahlovým vyluhovaním;

3.2.1.2. v prítomnosti dusičňanov: Kjeldahlove vyluhovanie alikvotnej časti roztoku, ktorý sa zredukoval metódou podľa Ulscha; amoniak sa stanovuje v oboch prípadoch podľa opisu v metóde 2.1.

3.2.2. Celkový rozpustný dusík vo vzorke, kde sa predpokladá prítomnosť dusičňanového dusíka: použije sa Kjeldahlove vyluhovanie po eliminácii dusičňanového dusíka v kyslom prostredí v prítomnosti síranu železnatého; amoniak sa stanovuje podľa postupu uvedeného v metóde 2.1.

3.2.3. Dusičňanový dusík diferenčne:

3.2.3.1. v neprítomnosti kyanamidu vápenatého ako rozdiel medzi 3.2.1.2 a 3.2.2 alebo medzi celkovým rozpustným dusíkom (3.2.1.2) a sumou amónneho a močovinového organického dusíka (3.2.4 + 3.2.5);

3.2.3.2. v prítomnosti kyanamidu vápenatého medzi 3.2.1.2 a 3.2.2 alebo medzi 3.2.1.2 a sumou 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6.

3.2.4. Amónny dusík:

3.2.4.1. zvlášť v prítomnosti amónneho dusíka a amónneho + dusičňanového dusíka podľa metódy 1;

3.2.4.2. v prítomnosti močovinového dusíka a/alebo kyanamidového dusíka studenou destiláciou v mierne alkalickom prostredí; amoniak sa absorbuje do štandardného roztoku kyseliny sírovej a stanoví sa podľa postupu v metóde 2.1.

3.2.5. Močovinový dusík:

3.2.5.1. použitím ureázy sa skonvertuje na amoniak, ktorý sa titruje so štandardným roztokom kyseliny chlorovodíkovej

alebo

3.2.5.2. granimetricky s xantydrolom: biuret spoluvyzrážaný s močovinovým dusíkom možno vyrátať bez veľkej chyby; jeho obsah vo viaczložkových hnojivách vyjadrený v absolútnej hodnote býva vo všeobecnosti malý;

alebo

3.2.5.3. rozdielom podľa nasledujúcej tabuľky:

Prípad	Dusičňanový dusík	Amoniakálny dusík	Kyanamidový dusík	Rozdiely
1	neprítomný	prítomný	prítomný	(3.2.1.1) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	prítomný	prítomný	prítomný	(3.2.2.) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	neprítomný	prítomný	neprítomný	(3.2.1.1) - (3.2.4.2)
4	prítomný	prítomný	neprítomný	(3.2.2) - (3.2.4.2)

3.2.6. Kyanamidový dusík; po vyzrážaní strieborná zlúčenina; v zrazenine sa urobí Kjeldahlova metóda na zistenie obsahu dusíka.

4. REAGENCIE

Destilovaná a demineralizovaná voda.

4.1. Síran draselný, čistoty p.a.

4.2. Práškové železo zredukované vodíkom (predpísané množstvo železa má byť schopné zredukovať minimálne 50 mg dusičňanového dusíka).

4.3. Tiokyanát draselný, čistoty p.a.

4.4. Dusičňan draselný, čistoty p.a.

4.5. Síran amónny, čistoty p.a.

4.6. Močovina, čistoty p.a.

4.7. Zriedená kyselina sírová, 1:1 objemovo.

4.8. Štandardný roztok kyseliny sírovej: 0,2 N.

4.9. Roztok koncentrovaného hydroxidu sodného. Vodný roztok približne 30 % (W/V) NaOH, neobsahujúci amoniak.

4.10. Štandardný roztok hydroxidu sodného alebo draselného: 0,2 N, neobsahujúci uhličitany.

4.11. Roztok chloridu cínnatého.

120 g SnCl2.2H2O sa rozpustí v 400 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (d = 1,18) a doplní sa vodou do 1 litra. Roztok musí byť úplne číry. Roztok sa pripravuje tesne pred použitím.

Poznámka

Je nevyhnutné overiť redukčnú schopnosť chloridu cínnatého: 0,5 g SnCl2.2H2O sa rozpustí v 2 ml koncentrovanej kyseliny chlrovodíkovej (d = 1,18) a doplní sa do 50 ml vodou. Potom sa pridá 5 g Rochellovej soli (vínan sodno-draselný), ďalej také množstvo bikarbonátu sodného, aby reakcia lakmusového papiera bola zásaditá.

V prítomnosti škrobu ako indikátora sa titruje 0,1 N roztokom jodidu.

1 ml 0,1 N roztoku jodidu zodpovedá 0,01128 g SnCl2.2H2O.

Aspoň 80 % celkového cínu prítomného v pripravenom roztoku je v bivalentnej forme. Na titráciu sa použije najmenej 35 ml 0,1 N roztoku jodidu.

4.12. Kyselina sírová (d = 1,84).

4.13. Zriedená kyselina chlorovodíková: 1:1 objemovo.

4.14. Kyselina octová: 96 - 100 %.

4.15 Roztok kyseliny sírovej obsahujúci 30 % (W/V) H2SO4.

4.16. Síran železnatý, kryštalický Fe SO4.7H2O.

4.17. Štandardný roztok kyseliny sírovej: 0,1 N.

4.18. Oktylalkohol.

4.19. Nasýtený roztok uhličitanu draselného.

4.20. Štandardný roztok hydroxidu sodného alebo draselného: 0,1 N, neobsahujúci uhličitany.

4.21. Nasýtený roztok hydroxidu bárnatého.

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

4.23. Kyselina chlorovodíková: 2 N.

4.24. Štandardný roztok kyseliny chlorovodíkovej: 0,1 N.

4.25. Roztok ureázy.

0,5 g aktívnej ureázy sa nechá suspendovať v destilovanej vode. Kyselinou chlorovodíkovou 0,1 N (4.24) sa pH adjustuje na 5.4, pH sa meria pH metrom.

4.26. Xantydrol.

5 % roztok v etanole alebo metanole (4.31) (neodporúča sa používať taký produkt, ktorý obsahuje vysoký podiel nerozpustných látok). Roztok možno uchovať v dobre zazátkovanej fľaši bez prístupu svetla počas 3 mesiacov.

4.27. Kysličník meďnatý (CuO): navážka na jedno stanovenie: 0,3 - 0,4g CuO alebo ekvivalentné množstvo 0,95 - 1,25 g pentahydrátu síranu meďnatého.

4.28. Proti vzkypeniu roztokov: granule umyté v kyseline chlorovodíkovej a kalcinované.

4.29. Roztoky indikátorov.

4.29.1. Roztok zmesného indikátora.

Roztok A: 1 g metylovej červenej sa rozpustí v 37 ml roztoku hydroxidu sodného 0,1 N a doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 podiel A s 2 podielmi B.

Pripravený indikátor je fialový v kyslom prostredí, šedý v neutrálnom prostredí a zelený v alkalickom prostredí. Používa sa 0,5 ml (10 kvapiek) z roztoku indikátora.

4.29.2. Roztok indikátora metylovej červene

0,1 g metylovej červene sa rozpustí v 50 ml 95 % etanolu. Doplní sa do 100 ml vodou a v prípade potreby sa prefiltruje. Tento indikátor možno použiť v množstve 4 - 5 kvapiek miesto predchádzajúceho indikátora.

4.30. Indikátorové papieriky.

Lakmus, bromotymolová modrá (alebo iné papieriky, ktoré sú citlivé v oblasti pH od 6 do 8).

4.31. Etanol alebo metanol, 95 % roztok.

5. ZARIADENIE A PRÍSTROJE

5.1. Destilačná aparatúra

Pozri metódu 2.1.

5.2. Zariadenie na stanovenie amónneho dusíka podľa analytickej techniky 7.2.5.3 (pozri obrázok 6).

Zariadenie je zostavené z nádoby špeciálneho tvaru s guľatým skleneným hrdlom, s jedným bočným hrdlom; spojovacou trúbkou do rozstrekovacej hadice a zvislou trubicou na zavádzenie vzduchu. Uvedené trubice môžu byť k nádobe pripojené jednoduchou preferovanou gumenou zátkou. Dôležité je, aby tvar ukončenia zavádzacej trubice účinne distribuoval privádzaný vzduch po celom objeme roztokov v nádobe aj v absorbéri. Najdôležitejšia konštrukcia pozostáva s malých častíc kruhovitého tvaru s vonkajším priemerom 20 mm a šiestimi otvormi veľkosti 1 mm okolo obvodu.

5.3. Zariadenie na určenie močovinového dusíka podľa ureázovej techniky (7.2.6.1).

Pozostáva z 300 ml Erlenmayerovej banky, oddeľovacieho lievika a malého absorbéra (pozri obrázok 7).

5.4. Rotačná trepačka (35 - 40 otáčok za minútu).

5.5 pH meter.

5.6. Nastaviteľná pec.

5.7. Potrebné sklo:

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

— Kjeldahlove banky s dlhým hrdlom 300 a 500 ml,

— odmerné banky 100, 250, 500 a 1 000 ml,

— kelímky zo sintrovaného skla, priemer pórov 5 - 15 μ,

— trecie misky.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. ANALYTICKÝ POSTUP

7.1. **Celkový rozpustný a nerozpustný dusík**

7.1.1. *V prípade, keď dusičnany nie sú prítomné*

7.1.1.1. **Vyluhovanie**

S presnosťou 0,001 g sa odváži také množstvo vzorky, ktoré obsahuje maximálne 100 mg dusíka. Vsype sa do banky destilačnej aparatúry (5.1). Pridá sa 10 - 15 g síranu draselného (4.1), katalyzátor (4.27) a niekoľko granúl proti vzkypeniu (4.28). Potom sa nadávkuje 50 ml zriedenej kyseliny sírovej (4.7) a dôkladne sa premieša. Najprv sa pomaly ohrieva pri občasnom premiešavaní, a to dovtedy, kým sa netvorí pena. Potom sa zahreje, aby sa roztok varil rovnomerne a po vyčírení sa ešte varí 1 hodinu. Treba zabrániť, aby sa akákoľvek organická látka prilepovala na steny banky. Nechá sa vychladnúť. Opatrne sa pridá cca 350 ml vody počas premiešavania. Treba skontrolovať, či rozpustenie prebehlo úplne. Nechá sa vychladnúť a banka sa pripojí k destilačnej aparatúre (5.1).

7.1.1.2. **Destilácia amoniaku**

Do zbernej nádoby aparatúry sa nadávkuje s presnou pipetou 50 ml štandardného roztoku kyseliny sírovej 0,2 N (4.8). Potom sa pridá indikátor (4.29.1 alebo 4.29.2). Treba na to dbať, aby koniec chladiča bol ponorený aspoň 1 cm v roztoku.

Urobiac potrebné opatrenia proti úniku amoniaku, opatrne sa nadávkuje do destilačnej banky dostatočné množstvo roztoku hydroxidu sodného (4.9), aby roztok vykazoval zásaditú reakciu (120 ml je vo všeobecnosti postačujúce; zásaditosť sa overuje niekoľkými kvapkami fenolftaleínu. Na konci destilácie roztok v banke musí byť stále jasne alkalický). Ohrev banky sa reguluje tak, aby sa vydestilovalo 150 ml počas pol hodiny. Indikátorovým papierikom (4.30) sa kontroluje, či destilácia kompletne prebehla. Keď ešte neprebehla, vydestiluje sa ďalších 50 ml a skontroluje sa pH roztoku. Proces sa opakuje, až kým frakcia destilátu nereaguje neutrálne na indikátorový papierik (4.30). Potom sa zníži poloha zbernej nádoby, vydestiluje sa naviac niekoľko mililitrov a premyje sa koniec chladiča. Nadbytok kyseliny sa titruje štandardným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N (4.10), až kým indikátor zmení farbu.

7.1.1.3. **Slepý pokus**

Za rovnakých podmienok sa urobí slepý pokus a zohľadní sa pri výpočte konečného výsledku.

7.1.1.4. **Vyjadrenie výsledkov**

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

kde:

a = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N použitého v slepom pokuse; objem sa dávkuje pipetou do zbernej nádoby aparatúry (5.1); objem štandardného roztoku kyseliny sírovej 0,2 N (4.8) je 50 ml,

A = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N použitého v analýze,

M = je hmotnosť (g) meranej vzorky.

7.1.2. *V prípade, keď dusičnany sú prítomné*

7.1.2.1. **Meraná vzorka**

S presnosťou 0,001 g sa odváži také množstvo vzorky, ktoré neobsahuje viac ako 40 mg dusičňanového dusíka.

7.1.2.2. **Redukcia dusičňanov**

Vzorka sa zmieša v trecej miske s 50 ml vody. Prenesie sa s minimálnym prídavkom destilovanej vody do 500 ml Kjeldahlovej banky. Pridá sa 5 g zredukovaného železa (4.2) a 50 ml roztoku chloridu cínnatého (4.11). Po premiešaní sa nechá stáť počas 1/2 hodiny. Po 10. a 20. minúte sa opäť premieša.

7.1.2.3. **Kjeldahlove vyluhovanie**

Nadávkuje sa 30 ml kyseliny sírovej (4.12), 5 g síranu draselného (4.1), predpísané množstvo katalyzátora (4.27) a niekoľko granúl proti vykypeniu (4.28). Pomaly sa zahrieva, pričom banka je mierne naklonená. Postupne sa intenzívnejšie zahrieva a roztok sa častejšie premiešava, aby zmes bola rovnomerne suspendovaná. Farba kvapaliny sa mení na tmavšiu, a potom sa vyčíri v dôsledku vzniku žlto-zelenej suspenzie bezvodého síranu železa. Po vyčírení roztoku sa vyhrieva 1 hodinu tak, aby roztok slabo vrel. Potom sa nechá vychladiť. Opatrne sa obsah banky rozpustí v troche vody a po malých dávkach sa pridá 100 ml vody. Premieša sa a prenesie sa do 500 ml odmernej banky. Objem sa doplní vodou. Premieša sa. Prefiltruje sa do suchej banky cez suchý filter.

7.1.2.4. **Analýza roztoku**

Pipetou sa prenesie alikvotný podiel obsahujúci max. 100 mg dusíka do banky destilačnej aparatúry (5.1). Rozriedi sa destilovanou vodou na cca 350 ml, pridá sa niekoľko granúl (4.28) zabraňujúcich vzkypeniu roztoku, banka sa pripojí k destilačnej aparatúre a pokračuje sa podľa postupu uvedeného v 7.1.1.2.

7.1.2.5. **Slepý pokus**

Pozri 7.1.1.3.

7.1.2.6. **Vyjadrenie výsledkov**

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

kde:

a = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N použitého v slepom pokuse; objem sa dávkuje pipetou do zbernej nádoby aparatúry (5.1); objem štandardného roztoku kyseliny sírovej 0,2 N (4.8) je 50 ml,

A = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N použitého v analýze,

M = je hmotnosť (g) vzorky v alikvotnej časti, ktorá sa analyzovala (7.1.2.4).

7.2. **Formy rozpustného dusíka**

7.2.1. *Príprava meraného roztoku*

S presnosťou 1 mg sa odváži 10 g vzorky a vloží sa do 500 ml odmernej banky.

7.2.1.1. **V prípade hnojív neobsahujúcich kyanamidový dusík**

Do banky sa dá 50 ml vody a 20 ml zriedenej kyseliny chlorovodíkovej (4.13). Pretrepe sa a nechá sa stáť, až kým sa neukončí tvorba kysličníka uhličitého. Potom sa pridá 400 ml vody a pretrepáva sa 1/2 hodiny na rotačnej trepačke (5.4). Doplní sa objem vodou, premieša sa a filtruje sa cez suchý filter do suchej banky.

7.2.1.2. **V prípade hnojív obsahujúcich kyanamidový dusík**

Do banky sa dá 400 ml vody a niekoľko kvapiek metylovej červene (4.29.2). V prípade potreby sa roztok okyslí kyselinou octovou (4.14). Pridá sa 15 ml kyseliny octovej (4.14) a pretrepáva sa 2 hodiny na (5.4) rotačnej trepačke. Ak je potrebné, roztok možno počas tohto kroku okysliť, a to pridaním kyseliny octovej (4.14). Objem sa doplní vodou, premieša sa a hneď sa filtruje cez suchý filter do suchej banky. Kyanamidový dusík sa stanovuje ihneď.

V oboch prípadoch sa všetky rozpustné formy dusíka určujú v ten istý deň, ako boli roztoky doplnené vodou. Najprv sa stanoví kyanamidový a močovinový dusík.

7.2.2. *Celkový rozpustný dusík*

7.2.2.1. **V neprítomnosti dusičňanov**

Do 300 ml Kjeldahlovej banky sa napipetuje alikvotný podiel filtrátu (7.2.1.1 alebo 7.2.1.2), obsahujúci maximálne 100 mg dusíka. Pridá sa 15 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.12), 0,4 g kysličníka meďnatého alebo 1,25 g síranu meďnatého (4.27) a niekoľko granúl proti vzkypeniu (4.28). Najprv sa pomaly zahrieva, aby nabehlo vyluhovanie, a potom pri vyšších teplotách sa zahrieva, až kým sa roztok neodfarbí alebo sa sfarbí do svetlozelena a objavia sa biele výpary. Po ochladení sa roztok kvantitatívne prenesie do destilačnej banky, zriedi sa vodou na cca 500 ml a pridajú sa granule zabraňujúce vzkypeniu (4.28). Banka sa pripevní k destilačnej aparatúre (5.1) a postup pokračuje podľa 7.1.1.2.

7.2.2.2. **V prítomnosti dusičňanov**

S presnou pipetou sa prenesie do 500 ml Erlenmayerovej banky taký podiel filtrátu (7.2.1.1 alebo 7.2.1.2), ktorý neobsahuje viac ako 40 mg dusičňanového dusíka. Na tomto stupni analýzy nie je dôležitý celkový obsah dusíka. Pridá sa 10 ml kyseliny sírovej 30 % (4.15), 5 g zredukovaného železa (4.2) a hneď sa banka zakryje hodinovým sklíčkom. Pomaly sa zahrieva, až var je ustálený, ale nie silný. V tomto kritickom bode sa prestane vyhrievať a banka sa nechá stáť minimálne 3 hodiny pri izbovej teplote. Kvapalný podiel (okrem nerozpustného železa) sa kvantitatívne prenesie prídavkom vody do 250 ml odmernej banky. Doplní sa po rysku vodou. Opatrne sa premieša a presnou pipetou sa prenesie do 300 ml Kjelahlovej banky taký podiel, ktorý obsahuje maximálne 100 mg dusíka. Pridá sa 15 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.12), 0,4 g oxidu meďnatého alebo 1,25 g síranu meďnatého (4.27) a niekoľko granúl zabraňujúcich vzkypeniu (4.28). Najprv sa pomaly ohrieva, aby nabehlo vyluhovanie; pokračuje sa pri vyššej teplote, kým sa roztok nestane bezfarebným alebo slabo-zeleným a neobjavia sa biele výpary. Po vychladení sa roztok kvantitatívne prenesie do destilačnej banky, zriedi sa na cca 500 ml s vodou a pridajú sa granule zabraňujúce vzkypeniu (4.28). Banka sa pripojí do destilačnej aparatúry (5.1) a pokračuje sa podľa postupu uvedeného v 7.1.1.2.

7.2.2.3. **Slepý pokus**

Pozri 7.1.1.3.

7.2.2.4. **Vyjadrenie výsledku**

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

kde:

a = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N použitého v slepom pokuse; dáva sa do zbernej nádoby aparátu (5.1); 50 ml štandardného roztoku kyseliny sírovej 0,2 N sa použilo (4.8),

A = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N použitého v analýze,

M = je hmotnosť (g) vzorky v alikvotnej časti, ktorá sa analyzuje 7.2.2.1 alebo 7.2.2.2.

7.2.3. *Celkový rozpustný dusík okrem dusičňanového dusíka*

Do 300 ml Kjeldahlovej banky sa prenesie s presnou pipetou časť filtrátu vzorky (7.2.1.1 alebo 7.2.1.2) obsahujúca nie viac ako 50 mg dusíka, ktorý sa práve stanovuje. Zriedi sa do 100 ml vodou, pridá sa 5 g síranu železnatého (4.16), 20 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.1) a niekoľko granúl zabraňujúcich vzkypeniu (4.28). Najprv sa pomaly zahrieva obsah banky, a potom sa ohrev zintenzívňuje, až kým sa neobjavia biele pary. Vyluhovanie pokračuje 15 minút. Vyhrievanie sa zastaví, nadávkuje sa kysličník meďnatý (4.27) ako katalyzátor a teplota sa tak udržiava, aby biele pary unikali ďalších 10 - 15 minút. Po vychladení sa obsah banky prenesie do destilačnej banky (5.1), kde sa zriedi vodou cca na 500 ml a pridajú sa granule zabraňujúce vzkypeniu (4.28). Banka sa pripojí do destilačnej aparatúry a pokračuje sa stanovenie podľa 7.1.1.2.

7.2.3.1. **Slepý pokus**

Pozri 7.1.1.3.

7.2.3.2. **Vyjadrenie výsledkov**

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

kde:

a = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N použitého v slepom pokuse; nadávkovanom do zbernej nádoby prístroja (5.1); 50 ml roztoku štandardnej kyseliny sírovej 0,2 N (4.8),

A = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N použitého v analýze,

M = je hmotnosť (g) vzorky v alikvotnej časti, ktorá sa analyzuje.

7.2.4. *Dusičňanový dusík*

7.2.4.1. **V neprítomnosti kyanamidu vápenatého**

Získa sa rozdielom medzi výsledkami 7.2.2.4 a 7.2.3.2 a/alebo výsledkom z 7.2.2.4 a sumy výsledkov z (7.2.5.2 alebo 7.2.5.5.) a (7.2.6.3 alebo 7.2.6.5 alebo 7.2.6.6).

7.2.4.2. **V prítomnosti kyanamidu vápenatého**

Získa sa rozdielom medzi výsledkami 7.2.2.4 a 7.2.3.2 a medzi výsledkami 7.2.2.4 a sumy výsledkov z (7.2.5.5), (7.2.6.3 alebo 7.2.6.5 alebo 7.2.6.6) a (7.2.7).

7.2.5. *Amónny dusík*

7.2.5.1. **Osobitne v prítomnosti amónneho dusíka a súčtu amónneho a dusičňanového dusíka**

Do destilačnej banky (5.1) sa napipetuje taký podiel vzorky vo filtráte (7.2.1.1), ktorý obsahuje max. 100 mg amónneho dusíka. Pridá sa voda, aby celkový objem bol cca 350 ml. Ďalej sa pridajú granule proti vzkypeniu (4.28), ktoré uľahčujú var roztoku. Banka sa pripevní k destilačnej aparatúre, pridá sa 20 ml roztoku hydroxidu sodného (4.9) a destiluje sa podľa 7.1.1.2.

7.2.5.2. **Vyjadrenie výsledkov**

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

kde:

a = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N používaného v slepom pokuse; dávkovaného pipetou do zbernej nádoby (5.1); 50 ml štandardného roztoku 0,2 N kyseliny sírovej (4.8),

A = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,2 N použitého v analýze,

M = je hmotnosť (g) vzorky v alikvotnej analyzovanej časti.

7.2.5.3. **V prítomnosti močovinového a/alebo kyanamidového dusíka**

Do suchej banky aparátu (5.2) sa odpipetuje alikvotný podiel filtrátu vzorky (7.2.1.1. alebo 7.2.1.2) obsahujúci maximálne 20 mg amónneho dusíka. Zostaví sa aparatúra. Do 300 ml Erlenmayerovej banky sa napipetuje 50 ml štandardného roztoku kyseliny sírovej 0,1 N (4.17) a také množstvo destilačnej vody, aby hladina kvapaliny bola cca o 5 cm vyššie ako otvor na výtlakovej rúre. Cez bočný otvor reakčnej banky sa nadávkuje destilovaná voda, aby objem bol okolo 50 ml. Zmieša sa. Aby sa zabránilo peneniu počas prevzdušňovania, prikvapká sa niekoľko kvapiek oktylalkoholu (4.18). Potom sa pH roztoku upraví nad 7, prídavkom 50 ml nasýteného roztoku uhličitanu draselného (4.19) a ihneď sa začne vypudzovať amoniak uvoľňovaný zo studenej suspenzie. Silný prúd vzduchu potrebný na tomto konci (prietok cca 3 litre za minútu) sa prečistí prebublávaním v premývačkách naplnených zriedeným roztokom kyseliny sírovej a zriedeného hydroxidu sodného. Miesto stlačeného vzduchu možno použiť aj vákuum (vodná výveva), vtedy prívodná trubica má byť dostatočne vduchotesne pripojená k nádobe na získanie amoniaku. Vypudenie amoniaku je vo všeobecnosti ukončené po 3 hodinách. Možno sa o tom presvedčiť výmenou zbernej nádoby. Keď sa táto operácia ukončí, banka sa oddelí od prístroja, opláchne sa koniec trubice a okraje banky malým množstvom destilovanej vody. Nadbytok kyseliny sa titruje štandardným roztokom 0,1 N hydroxidu sodného (4.20) do bodu, keď sa indikátor zmení na šedý (4.29.1).

7.2.5.4. **Slepý pokus**

Pozri 7.1.1.3.

7.2.5.5. ***Vyjadrenie výsledkov.***

$$\%\ \mathrm{N}\left(\text{amoniak}\overset{\ddot{A}}{\text{A}}\text{lny}\right) = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

kde:

a = je objem (ml) roztoku 0,1 N hydroxidu sodného alebo draselného používaného v slepom pokuse, nadávkovaný pipetou do 300 ml Erlenmayerovej banky zariadenia (5.2), použije sa 50 ml štandardného roztoku kyseliny sírovej 0,1 N (4.17),

A = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,1 N použitého v analýze,

M = je hmotnosť (g) vzorky v alikvotnej časti, ktorá sa analyzovala.

7.2.6. *Močovinový dusík*

7.2.6.1. **Ureázna metóda**

Do 500 ml odmernej banky sa presnou pipetou prenesie alikvotná časť filtráru (7.2.1.1 alebo 7.2.1.2) obsahujúca nie viac ako 250 mg močovinového dusíka. Na vyzrážanie fosforečňanov sa pridáva nasýtený roztok hydroxidu barnatého (4.21) dovtedy, až sa zrazenina prestane tvoriť. Nadbytok bárnatých iónov (a nejakých rozpustných vápenatých iónov) sa odstráni 10 % roztokom uhličitanu sodného (4.22).

Nechá sa ustáť a skontroluje sa, či prebehlo vyzrážanie úplne. Doplní sa po rysku, zmieša sa a filtruje sa cez skladaný filter. 50 ml filtrátu sa odpipetuje do 300 ml Erlenmayerovej banky aparatúry (5.3). Filtrát sa okyslí s 2 N kyselinou chlorovodíkovou (4.23), až pH bude 3 [pH sa meria pH metrom (5.5)]. Potom sa pH zvýši na 5,4 roztokom 0,1 N hydroxidu sodného (4.20).

Aby sa zabránilo stratám amoniaku pri rozklade s ureázou, Erlenmayerova banka sa uzatvorí zátkou, v ktorej je pripevnený oddeľovací lievik a malý zachytávač bublín, obsahujúci presne 2 ml štandardného roztoku 0,1 N kyseliny chlorovodíkovej (4.24). Cez oddeľovací lievik sa nadávkuje 20 ml roztoku ureázy (4.25) a pri 20 - 25 °C sa nechá obsah banky postáť 1 hodinu. Potom sa napipetuje 25 ml štandardného roztoku 0,1 N kyseliny chlorovodíkovej (4.24) do oddeľovacieho lievika a nadávkuje sa do roztoku. Prepláchne sa malým množstvom vody. Rovnakým spôsobom sa kvantitatívne prenesie obsah ochrannej nádoby do roztoku nachádzajúceho v Erlenmayerovej banke. Nadbytok kyseliny sa titruje so štandardným roztokom hydroxidu sodného 0,1 N (4.20), kým sa pH ustáli na 5,4. pH roztoku sa meria pH-metrom.

7.2.6.2. **Slepý pokus**

Pozri 7.1.1.3.

7.2.6.3. **Vyjarenie výsledkov**

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

kde:

a = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,1 N používaného v slepom pokuse za úplne rovnakých podmienok ako vo vlastnej analýze,

A = je objem (ml) štandardného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného 0,1 N použitého v analýze,

M = je hmotnosť (g) vzorky prítomnej v alikvotnej časti, ktorá sa analyzovala.

Pripomienky

1. Po zrážaní roztokom hydroxidu bárnatého a uhličitanu sodného sa doplní po značku, filtruje sa a neutralizuje sa čo najskôr.

2. Titračný pokus možno robiť tiež použitím indikátora (4.29.2), určenie konečného bodu je však problematickejšie.

7.2.6.4. **Gravimetrická metóda s xantydrolom**

Do 250 ml kadičky sa prenesie pomocou presnej pipety alikvotná časť filtrátu (7.2.1.1 alebo 7.2.1.2), obsahujúca nie viac ako 20 mg močoviny. Pridá sa 40 ml kyseliny octovej (4.14). Obsah sa premieša sklenenou tyčinkou počas 1 minúty. Zrazenina sa nechá usadiť počas 5 minút. Filtruje sa po rovnej vrstve do 100 ml kadičky, premyje sa s niekoľkými mililitrami kyseliny octovej (4.14). Potom sa k filtrátu po kvapkách pridáva 10 ml xantydrolu (4.26) počas stáleho premiešavania roztoku sklenenou tyčinkou. Nechá sa ustáť, až sa objaví zrazenina. Vtedy sa premieša nanovo 1 až 2 minúty. Zrazenina sa nechá sadnúť počas 1 1/2 hodiny. Prefiltruje sa cez sklenený filtračný téglik, ktorý bol pred filtráciou vysušený a odvážený, tlačiac ho jemne dole; trikrát sa premyje 5 ml etanolu (4.31) bez úsilia odstrániť celé množstvo kyseliny octovej. Položí sa do pece a nechá sa tam pri teplote 130 °C počas 1 hodiny (teplota nemá presiahnuť 145 °C). Nechá sa vychladnúť v exikátore a odváži sa.

7.2.6.5. **Vyjarenie výsledkov**

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

kde:

m1 = hmotnosť (g) zrazeniny,

M2 = hmotnosť (g) vzorky v alikvotnej časti, ktorá sa analyzovala.

Korekcia pre slepý pokus. Biuret možno merať vo všeobecnosti s močovinovým dusíkom bez väčších chýb, kým jeho obsah ostane malý v absolútnom vyjadrení vo viaczložkovom hnojive.

7.2.6.6. **Metóda rozdielov**

Močovinový dusík možno počítať aj podľa nasledujúcej tabuľky:

Prípad	Dusičňanový dusík	Amónny dusík	Kyanamidový dusík	Močovinový dusík
1	neprítomný	prítomný	prítomný	(7.2.2.4) - (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	prítomný	prítomný	prítomný	(7.2.3.2) - (7.2.5.5 + 7.2.7)
3	neprítomný	prítomný	neprítomný	(7.2.2.4) - (7.2.5.5)
4	prítomný	prítomný	neprítomný	(7.2.3.2) - (7.2.5.5)

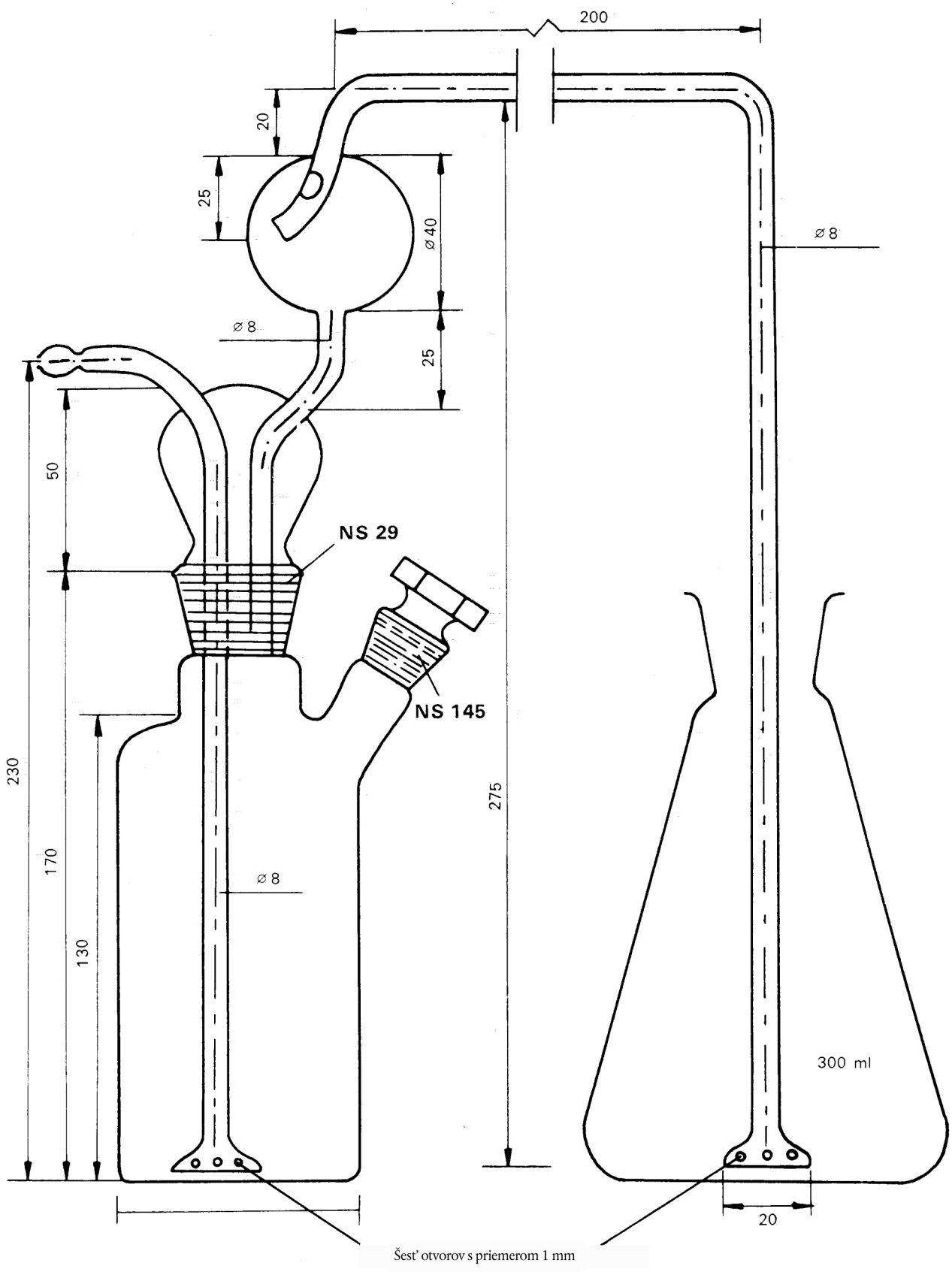
7.2.7. *Kyanamidový dusík*

Do 250 ml kadičky sa dá alikvotný podiel filtrátu (7.2.1.2) obsahujúci 10 - 30 mg kyanamidového dusíka. Analýza pokračuje postupom uvedeným v metóde 2.4.

8. OVEROVANIE VÝSLEDKOV

8.1. V určitých prípadoch sa môže objaviť rozdiel medzi celkovým dusíkom stanoveným priamo z naváženej vzorky (7.1) a celkovým rozpustným dusíkom (7.2.2). Aj keď rozdiel by nemal byť väčší ako 0,5 %. Ak nejde o takýto prípad, hnojivo obsahuje takú formu nerozpustného dusíka, ktorý nie je uvedený v zozname smernice 76/116/EHS.

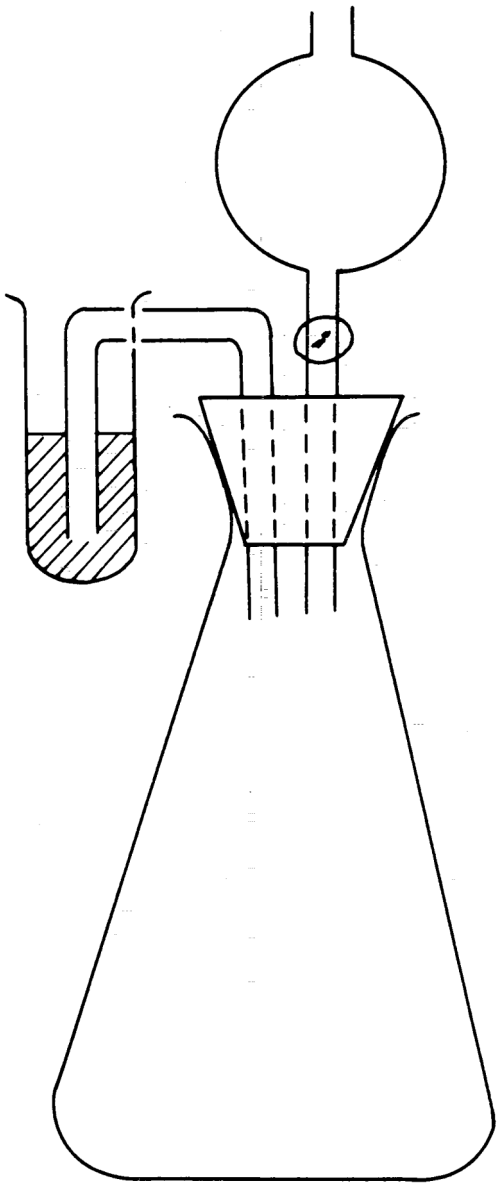
8.2. Pred každou analýzou treba skontrolovať, či aparatúra správne pracuje a či sa používa vhodná aplikácia metódy, a to použitím štandardného roztoku, ktorý obsahuje rôzne formy dusíka v pomeroch blízkych k analyzovanej vzorke. Takýto štandardný roztok sa pripraví zo štandardných roztokov tiokyanátu draselného (4.3), dusičňanu draselného (4.4), síranu amónneho (4.5) a močoviny (4.6).



Obrázok 6

Aparatúra na amónny dusík

(7.2.5.3)



Obrázok 7

Aparatúra na močovinový dusík

(7.2.6.1)

Metóda 2.6.2

STANOVENIE RÔZNYCH FORIEM DUSÍKA V HNOJIVÁCH OBSAHUJÚCICH DUSÍK LEN V DUSIČŇANOVEJ, AMÓNNEJ A MOČOVINOVEJ FORME

1. ROZSAH METÓDY

Cieľom tohto dokumentu je špecifikovať zjednodušenú metódu na stanovenie rôznych foriem dusíka v hnojivách, ktoré obsahujú len dusičňanový, amónny a močovinový dusík.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Metóda môže byť použitá na všetky tie hnojivá, ktoré sú uvedené v smernici 76/116/EHS a obsahujú len dusičňanový, amónny a močovinový dusík.

3. PRINCÍP METÓDY

V jednotlivých podieloch jediného roztoku vzorky sa urobia nasledovné stanovenia:

3.1. celkový rozpustný dusík:

3.1.1. v neprítomnosti dusičňanov priamym Kjeldahlovým vyluhovaním roztoku;

3.1.2. v prítomnosti dusičňanov Kjeldahlovým vyluhovaním časti roztoku, ktorý sa zredukoval podľa Ulschovej metódy; amoniak sa v oboch prípadoch stanovuje podľa metódy 2.1;

3.2. celkový rozpustný dusík okrem dusičňanového dusíka; metódou Kjeldalového vyluhovania po odstránení dusičňanového dusíka v kyslom prostredí so síranom železnatým; amoniak sa stanoví podľa metódy 2.1;

3.3. dusičňanový dusík z diferencie medzi 3.1.2 a 3.2 alebo medzi rozpustným dusíkom (3.1.2) a sumou amónneho a močovinového dusíka (3.4 + 3.5);

3.4. amónny dusík studenou destiláciou po úprave na slabozásadité prostredie; amoniak sa zachytí do roztoku kyseliny sírovej a stanoví sa podľa metódy 2.1;

3.5. močovinový dusík nasledovnými postupmi:

3.5.1. po transformácii na amoniak použitím meázy; amoniak sa stanoví titračne štandardným roztokom kyseliny chlorovodíkovej;

3.5.2. gravimetriou použitím xanhydrolu: spoluvyzrážaný biuret možno považovať za močovinový dusík, čím sa dopustí len malej chyby; lebo jeho hodnota je vo všeobecnosti v absolútnom vyjadrení na hnojivo malá;

3.5.3. diferenčne podľa tabuľky:

Prípad	Dusičňanový dusík	Amónny dusík	Rozdiely
1	neprítomný	prítomný	(3.1.1) - (3.4)
2	prítomný	prítomný	(3.2) - (3.4)

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda.

4.1. Síran draselný, čistoty p.a.

4.2. Železo čistoty p.a, redukované vo vodíku (špecifikované množstvo železa musí byť schopné zredukovať min. 50 mg dusičňanového dusíka).

4.3. Dusičňan draselný, čistoty p.a.

4.4. Síran amónny, čistoty p.a.

4.5. Močovina, čistoty p.a.

4.6. Roztok kyseliny sírovej, 0,2 N.

4.7. Roztok koncentrovaného hydroxidu sodného: približne 30 % (W/V) vodný roztok NaOH zbavený amoniaku.

4.8. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného: 0,2 N, bez uhličitanov.

4.9. Kyselina sírová (d20 = 1,84).

4.10. Zriedená kyselina chlorovodíková: 1: 1 objemove.

4.11. Kyselina octová: 96 - 100 %.

4.12. Roztok kyseliny sírovej obsahujúci cca 30 % H2SO4 (W/V), zbavený amoniaku.

4.13. Síran železnatý kryštalický, Fe SO4.7H2O.

4.14. Titračný roztok kyseliny sírovej: 0,1 N.

4.15. Oktylalkohol.

4.16. Nasýtený roztok uhličitanu draselného.

4.17. Roztok hydroxidu sodného alebo draselného: 0,1 N.

4.18. Nasýtený roztok hydroxidu barnatého.

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

4.20. Kyselina chlorovodíková: 2 N.

4.21. Roztok kyseliny chlorovodíkovej 0,1 N.

4.22. Roztok ureázy.

Urobí sa suspenzia z 0,5 g aktívnej meázy v 100 ml destilovanej vody, použitím 0,1 N kyseliny chlorovodíkovej (4.21) sa naadjustuje pH na hodnotu 5,4, pH sa meria pH-metrom.

4.23. Xanhydrol.

5 % roztok v etanole alebo metanole (4.28) (nepoužíva sa produkt obsahujúci vysoký podiel nerozpustných látok); roztok možno uchovať na tmavom mieste v dobre zazátkovanej fľaši počas 3 mesiacov.

4.24. Katalyzátor.

0,3 - 0,4 g kysličníku meďnatého (CuO) alebo ekvivalentné množstvo, t. j. 0,95 - 1,25 g síranu meďnatého plutahydrátu na každé stanovenie.

4.25. Granule pemzy premyté kyselinou chlorovodíkovou a vyžíhané.

4.26. Roztoky indikátorov.

4.26.1. Zmesný indikátor.

Roztok A: 1 g metylovej červene sa rozpustí v 37 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného, doplní sa do 1 litra vodou.

Roztok B: 1 g metylovej modrej sa rozpustí vo vode a doplní do 1 litra.

Zmieša sa 1 objem A s 2 objemami B.

Priparavený indikátor je fialový v kyslom prostredí, šedý v neutrálnom prostredí a zelený v zásaditom prostredí. Používa sa 0,5 ml (10 kvapiek) indikátora.

4.26.2. Roztok indikátora metylovej červenej.

0,1 g metylovej červenej sa rozpustí v 50 ml 95 % etanolu. Doplní sa do 100 ml vodou a v prípade potreby sa filtruje. 4 - 5 kvapiek indikátora sa používa miesto horeuvedeného indikátora.

4.27. Indikačné papieriky.

Lakmus, bromotymolová modrá (alebo iné citlivé v oblasti pH 6 - 8).

4.28. Etanol alebo metanol: 95 % (W/V).

5. ZARIADENIE A PRÍSTROJE

5.1. Destilačná aparatúra

Pozri metódu 2.1.

5.2. Aparatúra na stanovenie amónneho dusíka (7.5.1).

Pozri metódu 2.6.1 a obrázok 6.

5.3. Aparatúra na stanovenie močovinového dusíka metódou ureázy (7.6.1).

Pozri metódu 2.6.1 a obrázok 7.

5.4. Rotačná trepačka (35 - 40 otáčok za minútu).

5.5. pH meter.

5.6. Potrebné sklo:

— presné pipety 2, 5, 10, 25, 50 a 100 ml,

— Kjeldahlove banky s dlhým hrdlom 300 a 500 ml,

— odmerné banky 100, 250, 500 a 1 000 ml,

— kelímky so sintrovaného skla s priemerom pórov 5 - 15 μm,

— trecia miska.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. METÓDY

7.1. **Príprava roztoku na analýzu**

10 g vzorky s presnosťou 1 mg sa odváži a vloží do 500 ml odmernej banky. Pridá sa 50 ml vody a 20 ml zriedenej kyseliny chlorovodíkovej (4.10). Premieša sa. Nechá sa odstáť, až sa všetok CO2 uvoľní. Pridá sa 400 ml vody. Trepe sa 1/2 hodiny. Objem sa doplní vodou, zhomogenizuje sa a filtruje sa cez suchý filter do suchej nádoby.

7.2. **Celkový dusík**

7.2.1. *V neprítomnosti dusičňanov*

Do 300 ml Kjeldahlovej banky sa odpipetuje taká časť filtrátu (7.1), ktorá obsahuje maximálne 100 mg dusíka. Pridá sa 15 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.9), 0,4 g kysličníka meďnatého alebo 1,25 g síranu meďnatého (4.24) a niekoľko sklenených guličiek na udržanie pravidelného varu. Pomaly sa ohrieva roztok, aby sa iniciovala reakcia, potom silnejšie, až sa roztok stane bezfarebným alebo svetlozeleným a zaručene začnú vznikať biele výpary. Po vychladení sa roztok prenesie do destilačnej banky, zriedi sa do cca 500 ml vodou a pridajú sa granule pemzy (4.25). Banka sa pripojí k destilačnej aparatúre (5.1) a urobí sa stanovenie podľa 7.1.1.2, metódy 2.6.1.

7.2.2. *V prítomnosti dusičňanov*

Do 500 ml Erlenmaerovej banky sa napipetuje taký podiel filtrátu (7.1), ktorý neobsahuje viac ako 40 mg dusičňanového dusíka. Pri tomto kroku netreba brať do úvahy celkový obsah dusíka. Pridá sa 10 ml 30 % kyseliny sírovej (4.12), 5 g zredukovaného železa (4.2) a okamžite sa prikryje Erlenmayerova banka hodinovým sklíčkom. Pomaly sa zahrieva, až kým začne reakcia silne, ale nie búrlivo prebiehať. Vtedy sa prestane zahrievať a nechá sa stáť počas 3 hodín pri izbovej teplote. Kvantitatívne sa kvapalina prenesie do 250 ml odmernej banky, nerozpustné železo sa nechá v Erlenmayerovej banke. Doplní sa po rysku vodou. Opatrne sa zhomogenizuje. Odpipetuje sa časť roztoku obsahujúceho maximálne 100 mg N do 300 ml Kjeldahlovej banky. Pridá sa 15 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.9), 0,4 g kysličníka meďnatého alebo 1,25 g síranu meďnatého (4.24) a niekoľko sklenených guličiek na udržanie pravidelného varu. Pomaly sa začne zahrievať, aby sa iniciovala reakcia, potom sa zahrieva silnejšie, až sa roztok odfarbí alebo sfarbí na svetlozelenú a zaručene začnú unikať biele výpary. Po vychladení roztoku sa roztok kvantitatívne prenesie do destilačnej banky, zriedi sa do cca 500 ml vodou a pridajú sa granule pemzy (4.25). Banka sa uchytí do destilačnej aparatúry (5.1) a pokračuje sa v stanovení dusíka podľa 7.1.1.2, metódy 2.6.1.

7.2.3 *Slepý pokus*

Slepý pokus sa urobí za rovnakých podmienok a zohľadní sa pri výpočte finálneho výsledku.

7.2.4. *Vyjadrenie výsledkov*

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

kde:

a = objem (ml) titračného 0,2 N oztoku hydroxidu sodného alebo draselného, použitého v slepom pokuse; použilo sa 50 ml titračného 0,2 N roztoku kyseliny sírovej do zbernej nádobky aparátu (4.6),

A = objem (ml) titračného 0,2 N roztoku hydroxidu sodného alebo draselného (4.8) použitého na analýzu,

M = hmotnosť (g) vzorky prítomnej v alikvotnej časti (7.2.1 alebo 7.2.2).

7.3. **Celkový dusík okrem dusičňanového dusíka**

7.3.1. *Analýza*

Do 300 ml Kjeldahlovej banky sa napipetuje alikvotná časť filtrátu (7.1) obsahujúca nie viac ako 50 mg dusíka, ktorý sa stanovuje. Zriedi sa do 100 ml vodou, pridá sa 5 g síranu železnatého (4.13), 20 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.9) a niekoľko sklených varných guličiek. Najprv sa zahrieva pomaly, neskôr silenjšie, až kým nezačnú vznikať biele pary. Zahrieva sa ďalších 15 minút. Ohrev sa ukončí a vloží sa 0,4 g kysličníka meďnatého alebo 1,25 g síranu meďnatého (4.24) ako katalyzátor. Pokračuje sa v ohrievaní a počas 10 - 15 minút sa nechajú unikať biele pary. Po vychladení sa kvantitatívne prenesie obsah Kjeldahlovej banky do destilačnej banky (5.1). Zriedi sa do cca 500 ml s vodou, pridajú sa granule pemzy (4.2). Banka sa uchytí do destilačnej aparatúry a pokračuje sa v stanovení podľa 7.1.1.2., metódy 2.6.1.

7.3.2. *Slepý pokus*

Pozri 7.2.3.

7.3.3. *Vyjadrenie výsledkov*

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

kde:

a = objem (ml) titračného 0,2 N roztoku hydroxidu sodného alebo draselného (4.8), použitého pri slepom pokuse; 50 ml 0,2 N roztoku kyseliny sírovej (4.6) sa napipetovalo do zbernej nádoby aparatúry (4.8),

A = objem (ml) 0,2 N roztoku hydroxidu sodného alebo draselného (4,8), použitého na analýzu,

M = hmotnosť (g) vzorky prítomnej v alikvotnej časti použitej na stanovenie.

7.4. **Dusičňanový dusík**

Získa sa rozdielom medzi:

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3)

alebo

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.5),

alebo

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6).

7.5. **Amónny dusík**

7.5.1. *Analýza*

Do suchej banky aparatúry (5.2) sa napipetuje taká časť filtrátu (7.1), ktorá obsahuje maximálne 20 mg amónneho dusíka. Banka sa uchytí do aparátu. Do 300 ml Erlenmayerovej banky sa napipetuje presne 50 ml titračného roztoku 0,1 N kyseliny sírovej (4.14) a také množstvo destilovanej vody, aby hladina kvapaliny bola cca 5 cm nad otvorom prívodnej trubice. Cez bočné hrdlo reakčnej banky sa nadávkuje také množstvo destilovanej vody, aby celkový objem bol cca 50 ml. Pretrepe sa. Pridá sa niekoľko kvapiek oktyl alkoholu (4.15), aby sa zabránilo vzniku peny pri zavádzaní plynnej fázy. Ďalej sa pridá 15 ml nasýteného roztoku uhličitanu draselného (4.16) a okamžite začne unikať amoniak vyvíjajúci sa zo studenej suspenzie. Intenzívny prietok vzduchu používaný na tento účel (prietok cca 3 litre za minútu) je predtým čistený prebublávaním cez premývačku so zriedenou kyselinou sírovou a zriedeným hydroxidom sodným. Tlakový vzduch možno nahradiť vákuom (vodnou vývevou), spojky medzi aparatúrou musia dobre tesniť.

Odstránenie amoniaku je vo všeobecnosti ukončené po 3 hodinách.

Je však žiaduce presvedčiť sa o ukončení procesu výmenou Erlenmayerovej banky. Keď proces je ukončený, Erlenmayerova banka sa oddelí od aparatúry, opláchne sa koniec prívodnej trubice a steny Erlenmayerovej banky s malým množstvom destilovanej vody a nadbytok kyseliny sa titruje štandardným roztokom 0,1 N hydroxidu sodného (4.17).

7.5.2. *Slepý pokus*

Pozri 7.2.3.

7.5.3. *Vyjadrenie výsledkov*

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

kde:

a = objem (ml) titračného roztoku 0,1 N hydroxidu sodného alebo draselného (4.17) používaného v slepom pokuse; do 300 ml Erlenmayerovej banky z aparatúry (5.2) sa napipetuje 50 ml titračného roztoku 0,1 N kyseliny sírovej (4.14),

A = objem (ml) titračného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného použitého na analýzu,

M = hmotnosť (g) vzorky prítomnej v časti, ktorá sa analyzuje.

7.6. **Močovinový dusík**

7.6.1. *Metóda ureázy*

Do 500 ml odmernej banky sa napipetuje časť filtrátu (7.1) obsahujúceho nie viac ako 250 mg močovinového dusíka. Fosforečnany sa vyzrážajú pridávaním takého množstva nasýteného roztoku hydroxidu barnatého (4.18), keď po ďalšom prídavku už nevzniká zrazenina. Nadbytočné barnaté ióny (a rozpustné vápenaté ióny) sa odstraňujú 10 % roztokom uhličitanu sodného (4.19). Nechá sa ustáť a skontroluje sa, či zrážanie je úplné. Doplní sa po značku, zhomogenizuje sa obsah banky a filtruje sa cez skladaný filter. Do 300 ml Erlenmayerovej banky prislúchajúcej k aparatúre (5.3) sa odpipetuje 50 ml filtrátu. Okyslí sa 2 N kyselinou chlorovodíkovou (4.20) na pH 3. pH sa meria pH metrom. pH sa zvýši na 5,4 s 0,1 N hydroxidom sodným (4.17). S cieľom zabrániť stratám amoniaku počas hydrolýzy s ureázou sa Erlenmayerová banka uzatvorí zátkou, v ktorej je vsunutý dávkovací lievik a malá ochranná nádobka s presne 2 ml 0,1 N roztokom kyseliny chlorovodíkovej (4.21). Cez dávkovací lievik sa vnesie 20 ml roztoku ureázy (4.22). Nechá sa ustáť pri 20 - 25°C počas 1 hodiny. Do dávkovacieho lievika sa napipetuje 25 ml štandardného roztoku 0,1 N kyseliny chlorovodíkovej (4.2) a nakvapká do roztoku a vypláchne trochou vody. Tiež sa kvantitatívne nadávkuje obsah ochrannej nádobky do roztoku v Erlenmayerovej banke. Nadbytočné množstvo kyseliny sa titruje so štandardným roztokom 0,1 N hydroxidu sodného (4.17), až sa dosiahne pH 5,4. pH sa meria pH metrom.

Pripomienky

1. Po zrážaní s roztokmi hydroxidom barnatým a uhličitanom sodným sa doplní po značku, filtruje sa a neutralizuje sa tak rýchlo, ako to je len možné.

2. Titrácia sa môže robiť aj použitím indikátora (4.26), v tomto prípade sa však farebná zmena ťažšie postrehne.

7.6.2. *Slepý pokus*

Pozri 7.2.3.

7.6.3. *Vyjadrenie výsledku*

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

kde:

a = objem (ml) titračného roztoku 0,1 N hydroxidu sodného alebo draselného (4.17) používaného v slepom pokuse, ktorý sa robí za úplne totožných podmienok ako vlastná analýza,

A = objem (ml) 0,1 N roztoku hydroxidu sodného alebo draselného (4.17) použitého v analýze,

M = hmotnosť (g) vzorky prítomnej v alikvotnej časti použitej v analýze.

7.6.4. *Gravimetrická metóda s xantydrolom*

Do 100 ml kadičky sa odpipetuje časť filtrátu (7.1) obsahujúca nie viac ako 20 mg močoviny. Pridá sa 40 ml kyseliny octovej (4.11). Mieša sa so sklenenou tyčinkou 1 minútu. Zrazenina sa nechá usadiť počas 5 minút. Filtruje sa, premyje sa niekoľkými mililitrami kyseliny octovej (4.11). K filtrátu sa po kvapkách pridáva 10 ml xantydrolu (4.23) počas stáleho premiešavania so sklenou tyčinkou. Nechá sa ustáť, až kým zrazenina vzniká, a potom sa mieša celý obsah počas 1 až 2 minút. Nechá sa ustáť 1 1/2 hodiny. Filtruje sa cez sklenený filtračný kelímok, ktorý sa pred použitím vyčistil a odvážil. Filtruje sa pri slabom podtlaku; premyje sa 3 - krát 5 ml etanolu (4,28), cieľom nie je odstrániť celé množstvo kyseliny octovej. Vloží sa do pece, kde teplota sa udržiava pri 130 °C počas 1 hodiny (teplota nemá presiahnuť 145 °C). Nechá sa vychladnúť v exikátore, a potom sa odváži.

7.6.5. *Vyjadrenie výsledkov*

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

kde:

m = hmotnosť (g) získanej zrazeniny,

M = hmotnosť (g) vzorky prítomnej v alikvotnej časti, ktorá sa podrobila analýze.

Je potrebné vykonať korekcie na slepý pokus. Biuret sa vo všeobecnosti udáva spolu s močovinovým dusíkom, kým sa nedopustí veľkej chyby, nakoľko jeho hladina v absolútnom vyjadrení v hnojive býva nízka.

7.6.6. *Diferenčná metóda*

Močovinový dusík možno vyrátať aj podľa nasledujúcej tabuľky:

Prípad	Dusičňanový dusík	Amónny dusík	Rozdiely
1	neprítomný	prítomný	(7.2.4) - (7.5.3)
2	prítomný	prítomný	(7.3.3) - (7.5.3)

8. VERIFIKÁCIA VÝSLEDKOV

Pred každou analýzou sa overí funkčnosť prístroja a správnosť aplikácie metód použitím štandardného roztoku obsahujúceho rôzne formy dusíka v takom pomere, ako sú zastúpené vo vzorke. Takýto štandardný roztok sa pripraví z titrovaných roztokov dusičňanu draselného (4.3), síranu amónneho (4.4) a močoviny (4.5).

Metódy 3

FOSFOR

Metódy 3.1

VYLÚHOVANIE

Metódy 3.1.1

VYLÚHOVANIE FOSFORU ROZPUSTNÉHO V MINERÁLNYCH KYSELINÁCH

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument opisuje metódu stanovenia fosforu rozpustného v minerálnych kyselinách.

2. ROZSAH POUŽITIA

Aplikuje sa výlučne na fosforové hnojivá uvedené v prílohe I smernice 76/116/EHS.

3. PRINCÍP METÓDY

Vyluhovanie fosforu z hnojiva so zmesou kyseliny dusičnej a sírovej.

4. REAGENCIE

Destilovaná a demineralizovaná voda.

4.1. Kyselina sírová (d20 = 1,84).

4.2. Kyselina dusičná (d20 = 1,40).

5. ZARIADENIE

Štandardné laboratórne zariadenie.

5.1. Kjeldahlova banka s objemom minimálne 500 ml alebo 250 ml banka s guľatým dnom so sklenenou trubicou vytvárajúcou reflexný chladič.

5.2. 500 ml odmerná banka.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Vzorka**

2,5 g pripravenej vzorky sa odváži s presnosťou 0,001 g a vloží sa do suchej Kjeldahlovej banky.

7.2. **Vylúhovanie**

Po pridaní 15 ml vody sa zmes premieša, aby sa rozptýlila v celom objeme. Pridá sa 20 ml kyseliny dusičnej (4.2) a pomaly sa nadávkuje 30 ml kyseliny sírovej (4.1).

Keď sa skončí počiatočná búrlivá reakcia, obsah banky sa pomaly ohrieva k varu. Varí sa 30 minút. Nechá sa vychladnúť, a potom sa opatrne za stáleho miešania pridáva cca 150 ml vody. Pokračuje sa vo varení ďalších 15 minút.

Úplne sa vychladí a kvapalina sa kvantitatívne prenesie do 500 ml odmernej banky. Objem sa doplní, premieša sa a filtruje sa cez suchý skladaný filter neobsahujúci fosforečnany. Prvý podiel filtrátu sa vyleje.

7.3. **Stanovenie**

Stanovenie fosforu sa urobí podľa metódy 3.2 v alikvotnej časti získaného roztoku.

Metódy 3.1.2

VYLÚHOVANIE FOSFORU ROZPUSTNÉHO V ROZTOKU 2 % KYSELINY MRAVČEJ

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia rozpustného fosforu v 2 % kyseline mravčej (20 g/l).

2. ROZSAH POUŽITIA

Výhradne pre mäkké prírodné fosfáty.

3. PRINCÍP METÓDY

Na rozšírenie tvrdých a mäkkých prírodných fosfátov sa rozpustný fosfor v kyseline mravčej extrahuje za špecifických podmienok.

4. REAGENCIE

4.1. Kyselina mravčia, 2 % (20 g/l).

Poznámka

82 ml kyseliny mravčej (koncentrácia 98 - 100 %, d20 = 1,22) sa doplní do 5 litrov destilovanou vodou.

5. ZARIADENIE

Štandardné laboratórne zariadenie.

5.1. 500 ml odmerná banka (napr. Stohmannova).

5.2. Rotačná trepačka (35 - 40 otáčok za minútu).

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Vzorka**

5 g pripravenej vzorky sa odváži s presnosťou 0,001 g a vloží sa do suchej 500 ml odmernej Stohmannovej banky (5.1) so širokým hrdlom.

7.2. **Vylúhovanie**

Počas neustáleho premiešavania banky rukou sa pridáva kyselina mravčia (4.1) v takom množstve, aby bola jej hladina cca 1 cm pod ryskou. Pracuje sa pri teplote 20 ± 1 °C, roztok sa doplní po rysku. Banka sa uzavrie gumenou zátkou a pretrepáva sa 30 minút pri 20 ± 2 °C na rotačnej trepačke (5.2).

Filtruje sa cez suchý skladaný filter neobsahujúci fosforečnany. Filtrát sa zbiera do suchej sklenenej zbernej banky. Prvý podiel filtrátu sa vyhodí, až ďalší podiel sa zbiera do zbernej banky.

7.3. **Stanovenie**

Fosfor sa stanoví podľa metódy 3.2 v alikvotnom podiely úplne číreho filtrátu získaného horeuvedeným postupom.

Metóda 3.1.3

VYLÚHOVANIE FOSFORU ROZPUSTNÉHO V ROZTOKU 2 % KYSELINY CITRÓNOVEJ (20 g/l)

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia rozpustného fosforu v 2 % kyseline citrónovej (20 g/l).

2. ROZSAH POUŽITIA

Metóda je použiteľná len na zásadité trosky (pozri prílohu I A k smernici).

3. PRINCÍP METÓDY

Vylúhovanie fosforu z hnojiva s roztokom 2 % kyseliny citrónovej (20 g/l) pri uvedených podmienkach.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda.

4.1. Roztok 2 % kyseliny citrónovej (20 g/l) pripravený z kryštalickej kyseliny citrónovej (C6H807.H20).

Poznámka

Koncentrácia pripraveného roztoku kyseliny citrónovej sa overí titráciou 10 ml roztoku s 0,1 N štandardným roztokom hydroxidu sodného v prítomnosti fenolftaleínu ako indikátora.

Ak je roztok správny, objem použitého štandardného roztoku má byť 28,55 ml.

5. ZARIADENIE

5.1. Rotačná trepačka (35 - 40 otáčok za minútu).

6. PRÍPRAVA VZORKY

Analýza sa robí na dodanej vzorke po jej dôslednom zmiešaní, aby sa zabezpečila jej homogenita. Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Naváženie vzorky**

Odváži sa 5 g pripravenej vzorky sa s presnosťou 0,001 g a vloží sa do suchej banky s dostatočne širokým hrdlom s objemom 600 ml a s možnosťou dôkladného premiešavania obsahu banky.

7.2. **Vylúhovanie**

Do banky sa pridá 500 ± 1 ml roztoku kyseliny citrónovej pri 20 ± 1 °C. Počas pridávania prvých mililitrov reagentu banku treba intenzívne rukou pretrepávať, aby sa zabránilo vzniku hrúd a prilepeniu nánosov na stenách banky. Banka sa uzavrie gumenou zátkou a pretrepáva sa na rotačnej trepačke (5.1) počas 30 minút pri teplote 20 ± 2 °C.

Po uplynutí 30 minút sa ihneď obsah banky prefiltruje cez suchý skladaný filter, neobsahujúci fosforečnany, do suchej sklenenej zbernej nádoby. Prvých 20 ml filtrátu sa vyhodí. Filtrácia pokračuje, až sa získa dostačujúci objem filtrátu na stanovenie fosforu.

7.3. **Stanovenie**

V alikvotnej časti získaného filtrátu sa urobí stanovenie fosforu podľa metódy 3.2.

Metóda 3.1.4

VYLÚHOVANIE FOSFORU ROZPUSTNÉHO V NEUTRÁLNOM ROZTOKU CITRÁTU AMÓNNEHO

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument opisuje postup stanovenia fosforu rozpusteného v neutrálnom citráte amónnom.

2. ROZSAH POUŽITIA

Pre všetky hnojivá rozpustné v neutrálnom citráte amónnom (pozri prílohu I k smernici 76/116/EHS).

3. PRINCÍP METÓDY

Fosfor sa vylúhuje pri 65 °C neutrálnym roztokom citrátu amónneho (pH 7) za špecifických podmienok.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda.

4.1. Neutrálny roztok citrátu amónneho (pH 7).

Tento roztok musí obsahovať 185 g kryštalickej kyseliny citrónovej, musí mať špecifickú hmotnosť 1,09 pri 20 °C a pH rovné 7.

Reagent sa pripraví nasledovne.

370 g kryštalickej kyseliny citrónovej (C6H807.H20) sa rozpustí v cca 1,5 l vody a prídavkom 345 ml roztoku (28 - 29 % NH3) hydroxidu amónneho sa upraví roztok na pH približne 7. Ak koncentrácia NH3 je nižšia ako 28 %, dávkuje sa primerane väčšie množstvo roztoku a kyselina citrónová sa zriedi do primerane menšieho množstva vody.

Po vychladení sa upraví pH roztoku na presných 7. pH sa meria elektródami ponorenými v roztoku a hodnoty pH sa odčítajú na pH-metri. Roztok amoniaku 28 až 29 % NH3 sa pridáva po kvapkách počas stáleho premiešavania roztoku (s mechanickým miešadlom) pri teplote 20 °C. Po dosiahnutí pH presne 7, sa roztok doplní do 2 litrov a hodnota pH sa nanovo overí. Reagent sa uschováva v uzatvorenej fľaši. Hodnota pH sa premeriava v pravidelných intervaloch.

5. PRÍSTROJE A ZARIADENIA

5.1. 2 l kadička.

5.2. pH-meter.

5.3. 200 alebo 250 ml Erlenmayerova banka.

5.4. 500 ml odmerné banky a 2 000 ml odmerná banka.

5.5. Vodný kúpeľ nastaviteľný na 65 °C, vybavený vhodným miešadlom (pozri obrázok 8).

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metóda 1

7. POSTUP

7.1. **Naváženie vzorky**

1 alebo 3 g analyzovanej vzorky hnojiva (pozri prílohu I A a B k smernici) sa vloží do 200 alebo 250 ml Erlenmayerovej banky obsahujúcej 100 ml roztoku citrátu amónneho, vyhriateho na 65 °C.

7.2. **Analýza roztoku**

Po zazátkovaní sa Erlenmaerova banka pretrepáva, aby bolo hnojivo úplne rozptýlené a netvorili sa hrudy. Na moment sa banka otvorí, aby sa vyrovnali tlaky. Uzatvorená banka sa vloží do vodného kúpeľa umožňujúceho udržovať v banke teplotu 65 °C a pripojí sa miešadlo (pozri obrázok 8). Počas premiešavania úroveň suspenzie v banke musí byť stále pod úrovňou vody vo vodnom kúpeli ([1]). Mechanické miešanie sa reguluje tak, aby dochádzalo k úplnému rozptylu hnojiva v kvapaline.

Premiešavanie má trvať presne 60 minút. Potom sa Erlenmaerova banka vyberie z vodného kúpeľa.

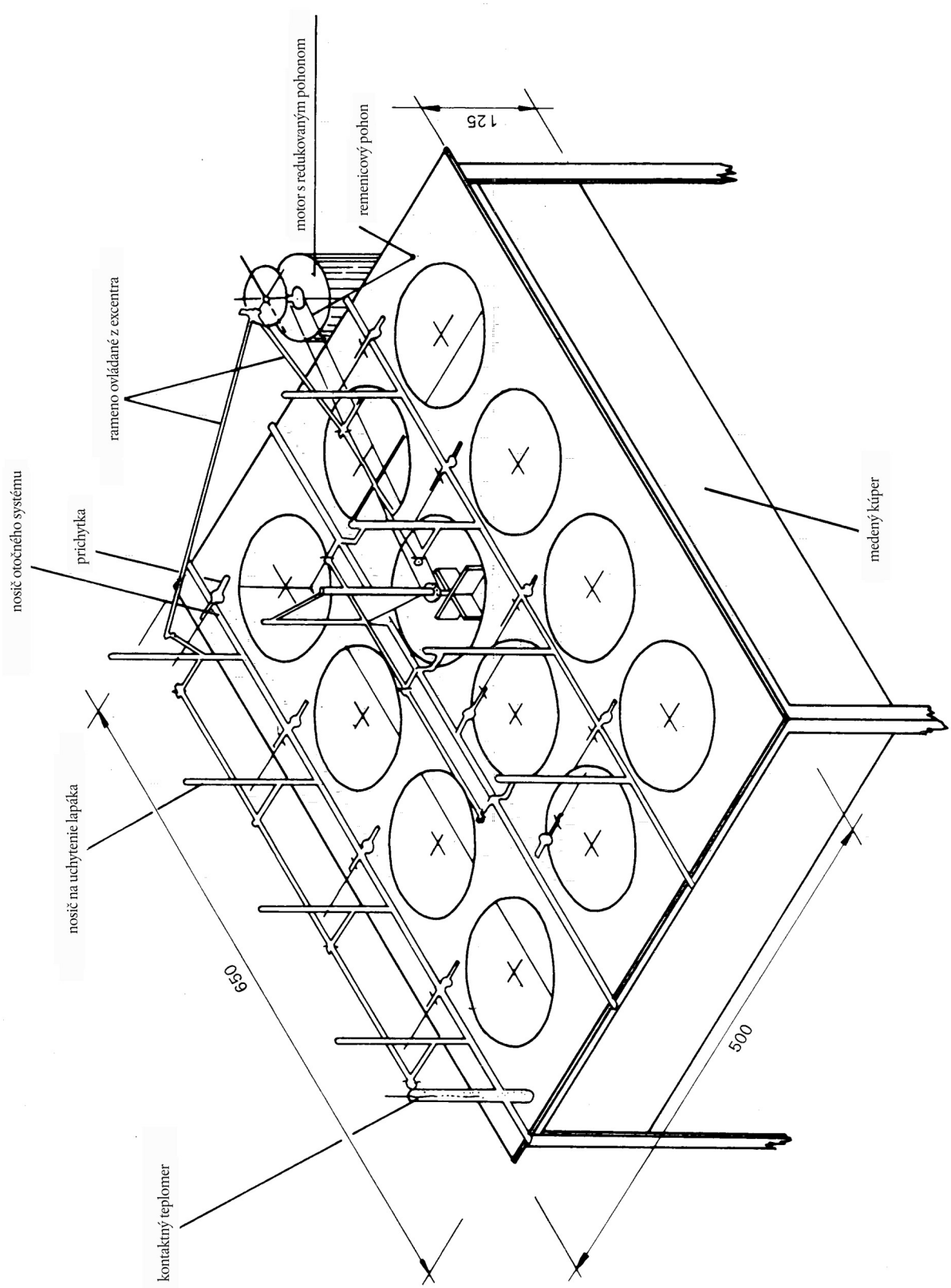
Banka sa ihneď ochladí pod tečúcou vodou až na teplotu okolia a ihneď sa jej obsah preleje do 500 ml odmernej banky s prúdom vody (premývačka). Objem sa doplní vodou. Dôkladne sa premieša. Prefiltruje sa cez skladaný filter (stredne rýchly filter, prirodzene neobsahujúci fosforečnany) do suchej nádobky, pričom prvý podiel filtrátu (cca 50 ml) sa vyleje.

Zahrieva sa cca 100 ml čírehо fitlrátu.

7.3. **Stanovenie**

Fosfor v získanom výluhu sa stanoví podľa metódy 3.2.

([1]) Keď nie je k dispozícii mechanické miešadlo, možno banku pretrepávať každých 5 minút ručne.


motor s redukovaným pohonom
remenicový pohon
125
rameno ovládané z excentra
nosič otočného systému
príchytka
medený kúper
nosič na uchytenie lapáka
650
500
kontaktný teplomer

Obrázok 8

Metódy 3.1.5

VYLÚHOVANIE ZÁSADITÝM CITRÁTOM AMÓNNYM

Metóda 3.1.5.1

Vylúhovanie rozpustného fosforu podľa petermanna pri 65 °c

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia rozpustného fosforu v zásaditom citráte amónnnom.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Výhradne pre vyzrážaný difydrát fosforečňanu amónneho (CaHPO4.2H2O).

3. PRINCÍP METÓDY

Vylúhovanie fosforu so zásaditým roztokom citrátu amónneho (Petermann) pri 65 °C a pri ďalších špecifických podmienkach.

4. REAGENCIE

Destilovaná voda alebo taká demineralizovaná voda, ktorá má vlastnosti ako destilovaná voda.

4.1. Petermannov roztok.

4.2. Vlastnosti:

Kyselina citrónová (C6H807.H20): 173 g v litri.

Amoniak: 42 g amónneho dusíka v litri.

pH medzi 9,4 a 9,7.

Prípravaz citrónanu dvojamónneho

931 g citrónanu dvojamónneho (molekulová hmotnosť 226,19) sa rozpustí v 3 500 ml vody v 5 l odmernej banke. Postaví sa do prietočného vodného kúpeľa, mieša sa, chladí sa a v malých množstvách sa pridáva amoniak. Napr. pre d_4^{20}= 0,906 (t. j. 20,81 % váhových amónneho dusíka) treba použiť 502 ml amónneho roztoku. Adjustuje sa na teplotu 20 °C a objem sa doplní destilovanou vodou po rysku. Roztok sa premieša.

Príprava z kyseliny citrónovej a amoniaku

865 g monohydrátu kyseliny citrónovej sa rozpustí v cca 2 500 ml destilovanej vody v nádobe s objemom cca 5 l. Nádoba sa vloží do kúpeľa s ľadom a pri stálom premiešavaní sa v malých množstvách dávkuje amónny roztok pomocou lievika, ktorého koniec stopky je ponorený v roztoku kyseliny citrónovej. Napríklad pre d_4^{20}= 0,906 (t. j. 20,81 % váhových amónneho dusíka) treba pridať 1 114 ml amónneho roztoku. Teplota sa adjustuje na 20 °C, roztok sa prenesie do 5 l odmernej banky, doplní sa po značku destilovanou vodou a premieša sa.

Kontrola obsahu amónneho dusíka sa robí podľa nasedovného postupu:

25 ml amónneho roztoku sa prenesie do 250 ml odmernej banky a doplní sa destilovanou vodou po rysku. Premieša sa. Obsah amónneho dusíka sa stanoví v 25 ml uvedeného roztoku metódou 2.1. Ak roztok je správnej koncentrácie, treba použiť 15 ml 0,5 N H2SO4.

V prípade, že roztok je koncentrovanejší ako 42 g amónneho dusíka na 1 liter roztoku, amoniak sa môže vypudiť prúdom inertného plynu alebo slabým zahrievaním roztoku, až kým pH roztoku bude opäť na hodnote 9,7. Potom sa nanovo stanoví obsah amónneho dusíka.

V prípade, že roztok neobsahuje koncentráciu 42 g amónneho dusíka na 1 liter roztoku, k roztoku treba pridať amónny roztok s hmotnosťou:

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

alebo s objemom: $V = \frac{M}{0{,}906}$.

Ak V je menej ako 25 ml, pridáva sa v hmotnostnom vyjadrení V x 0,173 g práškovej kyseliny citrónovej, a to dávkovaním priamo do 5 l banky.

Ak V je väčší ako 25 ml, výhodnejšie je pripraviť nový reagent s objemom 1 l nasledovným postupom:

173 g odváženej kyseliny citrónovej sa rozpustí v 500 ml vody. Pri dodržaní horeuvedených opatrení sa pridá nie viac ako 225 + V x 1 206 ml amónneho roztoku, ktorý sa používal na prípravu už uvedených 5 litrov reagentu. Po doplnení vodou po rysku sa roztok premieša.

1 liter tohto roztoku sa zmieša s 4 975 ml predtým pripraveného roztoku.

5. ZARIADENIA

5.1. Vodný kúpeľ s možnosťou udržať teplotu kúpeľa na 65 ± 1 °C.

5.2. 500 ml odmerná banka (napr. Stohmannova).

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Naváženie vzorky**

1 g pripravenej vzorky, odváženej s presnosťou 0,001 g, sa prenesie do 500 ml odmernej banky (5.2).

7.2. **Vylúhovanie**

Pridá sa 200 ml zásaditého roztoku citrátu amónneho (4.1). Banka sa zazátkuje a silne sa v ruke pretrepe, aby sa zamedzilo vzniku zhlukov a priľnutiu vzorky k bočným stenám banky.

Banka sa vloží do vodného kupeľa so 65 °C a premieša sa každých 5 minút počas prvej polhodiny. Po každom premiešaní sa na chvíľu banka otočí, aby sa vyrovnali tlaky. Hladina vody vo vodnom kúpeli by mala byť nad úrovňou hladiny roztoku v banke. Banka sa nechá vo vodnom kúpeli pri 65 °C ešte 1 hodinu a premiešava sa každých 10 minút. Po vybraní banky z kúpeľa sa banka ochladí na cca 20 °C a objem sa doplní do 500 ml vodou. Po premiešaní sa prefiltruje cez skladaný papierový bezfosfátový filter, pričom prvý podiel filtrátu sa vyhodí a zbierajú sa ďalšie produkty.

7.3. **Stanovenie**

Vylúhovaný fosfor sa stanoví metódou 3.2, a to v alikvotnej časti výluhu získaného horeuvedeným postupom.

Metódy 3.1.5.2

Vylúhovanie rozpustného fosforu podľa petermanna pri izbovej teplote

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia rozpustného fosforu v studenom alkalickom citráte amónnom.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Výlučne pre rozložené fosfáty.

3. PRINCÍP

Vylúhovanie fosforu pri teplote okolo 20 °C s alkalickým roztokom citrátu amónneho (Petermannov roztok) za špecifických podmienok.

4. REAGENCIE

Pozri metódu 3.1.5.1.

5. ZARIADENIA A PRÍSTROJE

5.1. Štandartné laboratórne zariadenie a 250 ml kalibrovaná banka (napr. Stohmannova).

5.2. Rotačná trepačka (35 – 40 otáčok za minútu).

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Naváženie vzorky**

2,5 g pripravenej vzorky sa naváži s presnosťou na 0,001 g a umiestni sa do 250 ml kalibrovanej banky (5.1).

7.2. **Vylúhovanie**

Pri 20 °C sa pridá malé množstvo Petermannovho roztoku, silno sa pretrepe, aby sa zabránilo vzniku hrudiek a aby sa žiadna látka neusádzala na okrajoch nádoby. Petermannov roztok sa doplní do výšky kalibračnej stupnice a nádoba sa uzavrie gumenou zátkou.

Pretrepáva sa 2 hodiny v rotačnej trepačke (5.2). Okamžite sa prefiltruje cez suchý skladaný filter bez fosfátu do suchej nádoby, prvá dávka filtrátu sa vyradí.

7.3. **Stanovenie**

Stanovenie fosforu sa uskutoční metódou 3.2 na alikvótnej časti roztoku, ktorý sa takto získal.

Metóda 3.1.5.3

Vylúhovanie rozpustného fosforu v Joulieho alkalickom citráte amónnom

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia rozpustného fosforu v Joulieho alkalickom citráte amónnom.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Všetky nekombinované a viaczložkové fosfátové hnojivá, v ktorých sa fosfát nachádza v hlinito-vápenatej forme.

3. PRINCÍP METÓDY

Vylúhovanie dôkladným pretrepávaním vzorky so zásaditým roztokom citrátu amónneho pri špecifických podmienkach (v prípade potreby sa použije aj oxín). Teplota vylúhovania má byť 20 °C.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda.

4.1. Joulieho zásaditý roztok citrátu amónneho.

Tento roztok obsahuje 400 g kyseliny citrónovej a 153 g NH3 v litri. Obsah voľného amoniaku je cca 55 g/l. Roztok sa pripraví jednou z nasledovných metód.

4.1.1. 400 g kyseliny citrónovej (C6H807.H20) sa rozpustí v cca 600 ml amónneho roztoku (d20 = 0,925, t. j. 200 g NH3 v litri) v 1 litrovej odmernej banke. Kyselina citrónová sa pridáva postupne v 50 - 80 g vzorkách. Teplota sa udržiava pod 50 °C. Objem sa doplní do 1 litra roztokom amoniaku.

4.1.2. V 1litrovej odmernej banke sa v 300 ml vody rozpustí 432 g dvojbázického citrátu amónneho C6H14N2O7). Potom sa pridá 440 ml amónneho roztoku (d20 = 0,925) a objem sa doplní do 1 litra vodou.

Poznámka:

Overovanie obsahu celkového amoniaku.

Odoberie sa 10 ml vzorka z roztoku citrátu a vleje do 250 ml banky. Objem sa doplní do 250 ml destilovanou vodou. Odoberie sa 25 ml roztoku a v ňom sa stanoví obsah amónneho dusíka podľa metódy 2.1.

1 ml kyseliny sírovej 0,5 N = 0,008516 g NH3.

Za týchto podmienok má roztok správnu koncentráciu vtedy, keď spotreba titračného roztoku je v rozmedzí 17,7 - 18 ml.

Keď je spotreba iná, pridá sa 4,25 ml amónneho roztoku (d 20 = 0,925) na každých 0,1 ml pod hodnotou 18 ml.

4.2. Práškový 8-hydroxychinolín (oxín).

5. ZARIADENIA A PRÍSTROJE

5.1. Štandardné laboratórne vybavenie a malá sklenená alebo porcelánová miska s tĺčikom.

5.2. 500 ml odmerná banka.

5.3. 1 000 ml odmerná banka.

5.4. Rotačná trepačka (35 - 40 otáčok za minútu).

6. ÚPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Naváženie vzorky**

1 g upravenej vzorky odváženej s presnosťou 0,0005 g sa vloží do malej trecej misky. Pridá sa 10 kvapiek roztoku citrátu (4.1), aby sa povrch omočil a vzorka sa opatrne rozotrie.

7.2. **Vylúhovanie**

Po pridaní 20 ml roztoku citrátu amónneho (4.1) sa zmieša na pastóznu hmotu a nechá sa stáť cca 1 minútu.

Do 500 ml odmernej banky sa zleje kvapalina, z ktorej sa odcedia častice, ktoré neboli v predchádzajúcom kroku navlhčené. Pridá sa 20 ml roztoku citrátu (4.1) ku zvyšku. Po premiešaní sa kvapalina zleje do odmernej banky už uvedeným spôsobom. Tento krok sa opakuje 4 - krát tak, aby sa na koniec piateho opakovania celý produkt mohol vliať do banky. Celkový objem citrátového roztoku, použitého v týchto krokoch, má byť cca 100 ml.

Trecia miska aj tĺčik sa opláchnu 40 ml destilovanej vody, ktorá sa vleje do odmernej banky.

Zazátkovaná banka sa pretrepáva na rotačnej trepačke (5.4) počas 3 hodín.

Banka sa nechá ustáť 15 - 16 hodín, a potom sa opäť pretrepáva za rovnakých podmienok počas 3 hodín. Teplota sa počas celého procesu udržiava pri 20 ± 2°C.

Po doplnení roztoku po značku destilovanou vodou sa obsah banky filtruje cez suchý filter do suchej banky. Prvý podiel filtrátu sa vyhodí. Filtrát má byť číry.

7.3. **Stanovenie**

Stanovenie vyextrahovaného fosforu sa robí podľa metódy 3.2 v alikvotnej časti výluhu.

8. PRÍLOHA

Použitie oxínu umožňuje uvedenú metódu aplikovať aj na hnojivá obsahujúce horčík. Oxín sa odporúča použiť vtedy, keď pomer obsahu horčíka k obsahu fosforečného anhydridu je väčší ako 0,03 (Mg/P2O5 > 0,03). V tomto prípade sa k navlhčenej vzorke pridajú 3 g oxínu. Použitie oxínu v neprítomnosti horčíka môže následne interferovať stanovenie. V prípade, že je jasné, že hnojivo neobsahuje horčík, oxín sa nepoužíva.

Metóda 3.1.6

VYLÚHOVANIE VODOROZPUSTNÉHO FOSFORU

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda opisuje postup stanovenia vodorozpustného fosforu.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Pre všetky hnojivá nevynímajúc viaczložkové, v ktorých sa má stanoviť vodorozpustný fosfor.

3. PRINCÍP METÓDY

Vyluhovanie vo vode pretrepávaním za špecifických podmienok.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda.

5. ZARIADENIA A PRÍSTROJE

5.1. 500 ml odmerná banka (napr. Stohmannova).

5.2. Rotačná trepačka (35 - 40 otáčok za minútu).

6. PREDÚPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Naváženie vzorky**

5 g vzorky odváženej s presnosťou 0,001 g sa vloží do 500 ml odmernej banky (5.1).

7.2. **Vylúhovanie**

Do banky sa vleje 450 ml vody pri teplote 20 - 25 °C.

Pretrepáva sa na rotačnej trepačke (5.2) počas 30 minút.

Potom sa doplní po značku vodou, dôkladne sa premieša a filtruje sa cez skladaný filter neobsahujúci fosfáty. Filtrát sa zbiera do suchej zbernej banky.

7.3. **Stanovenie**

Stanovenie fosforu sa robí v alikvotnej časti výluhu pripraveného metódou 3.2.

Metóda 3.2

STANOVENIE VYLÚHOVANÉHO FOSFORU

(Gravimetrická metóda používajúca fosfomolybdát chinolínu)

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia fosforu vo výluhoch hnojív.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Metóda je použiteľná pre všetky výluhy hnojív ([1]) na účely stanovenia rôznych foriem fosforu.

3. PRINCÍP METÓDY

Po eventuálnej hydrolýze sa fosfor zráža v kyslom prostredí do fosfomolybdénátu chinolínu.

Po filtrácii a po premytí sa zrazenina suší pri 250 °C a jej hmotnosť sa zistí vážením.

Za horeuvedených podmienok sa neuplatňuje interferenčný účinok zlúčenín prítomných v roztoku (minerálne a organické kyseliny, amóniové ióny, rozpustné silikáty atď.), keď sa pri zrážaní použije reagent na báze molybdátu sodného alebo amónneho.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda.

4.1. Koncentrovaná kyselina dusičná (d 20 = 1,40).

4.2. Príprava reagentov:

4.2.1. Príprava reagenta na báze molybdátu amónneho.

Roztok A: 70 g dihydrátu molybdátu sodného sa rozpustí v 100 ml destilovanej vody.

Roztok B: 60 g monohydrátu kyseliny citrónovej sa rozpustí v 100 ml destilovanej vody a pridá sa 85 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (4.1).

Roztok C: počas stáleho miešania sa roztok A vleje do roztoku B, čím sa získa roztok C.

Roztok D: do 50 ml destilovanej vody sa pridá 35 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (4.1) a 5 ml čerstvo vydestilovaného chinolínu. Tento roztok sa pridá k roztoku C, dôkladne sa premieša a nechá sa stáť na tmavom mieste počas noci. Potom sa doplní destilovanou vodou do 500 ml, premieša sa a filtruje sa cez sklenenú fritu.

4.2.2. Príprava reagenta na báze molybdátu amónneho.

Roztok A: 100 g molybdátu amónneho sa rozpustí v 300 ml destilovanej vody počas mierneho zahrievania a občasného premiešania roztoku.

Roztok B: 120 g monohydrátu kyseliny citrónovej sa rozpustí v 200 ml destilovanej vody a pridá sa 170 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (4.1).

([1]) Fosfor rozpustný v anorganických kyselinách, vodorozpustný fosfor, fosfor rozpustný v roztoku citrátu amónneho, fosfor rozpustný v 2 % kyseline citrónovej a fosfor rozpustný v 2 % kyseline mravčej.

Roztok C: 10 ml čerstvo vydestilovaného chinolínu sa pridá do 70 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (4.1).

Roztok D: počas stáleho premiešavania sa pomaly vleje roztok A do B. Po dôkladnom premiešaní sa pridá roztok C a doplní sa do 1 litra. Nechá sa na tmavom mieste odstáť počas dvoch dní. Potom sa sfiltruje cez sklenenu fritu.

Reagenty 4.2.1 a 4.2.2. možno použiť rovnakým spôsobom. Oba sa musia uschovať v tmavých, zazátkovaných polyetylénových fľašiach.

5. ZARIADENIA A PRÍSTROJE

5.1. Štandardné laboratórne zariadenia a 500 ml Erlenmayerova banka so širokým hrdlom.

5.2. Delené pipety 10, 25 a 50 ml.

5.3. Filtračné tégliky s porozitou 5 - 20 µ.

5.4. Brichnerova banka.

5.5. Sušiareň s reguláciou teploty 250 ± 10 °C.

5.6. Sklenená frita s porozitou 5 - 20 µ.

6. POSTUP

6.1. **Úprava roztoku**

Do 500 ml Erlenmayerovej banky sa napipetuje alikvotný podiel výluhu (pozri tabuľku 2) obsahujúci cca 0,01 g P2O5. Po pridaní 15 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej [1] (4.1) sa zriedi s vodou na cca 100 ml.

Tabuľka 2

Určenie alikvotnej časti fosforečných výluhov

% P2O5 v hnojive	% P v hnojive	Vzor ka na analýzu (g)	Zrie denie (do ml)	Vzor ka (ml)	Zrie-denie (do ml)	Zrážaná vzorka (ml)	Konverzný faktor fosfomolybdátu chinolínu (F) v % P2O5	Konverzný faktor fosfomolybdátu chinolínu (F') % P
5 - 10	2,2 - 4,4	1	500	—	—	50	32,074	13,984
		5	500	—	—	10	32,074	13,984
10 - 25	4,4- 11,0	1	500	—	—	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
+ 25	11	1	500	—	—	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

[1] Ak roztok, ktorý sa zráža, obsahuje viac ako 15 ml roztoku citrátu (neutrálny citrát, zásaditý Petermannov alebo Joulieho citrát), objem nadávkovanej koncentrovanej kyseliny dusičnej je 21 ml.

6.2. **Hydrolýza**

Ak v roztoku sú suspendované metafosforečnany, pyrofosforečnany alebo polyfosfáty, treba urobiť hydrolýzu nasledovým spôsobom.

Obsah Erlenmayerovej banky sa pomaly dovedie k varu. Táto teplota sa udržiava, kým neprebehne celá hydrolýza (vo všeobecnosti to trvá 1 hodinu). Použitím chladiča možno zabrániť stratám spôsobeným vyprsknutím alebo nadmerným odparovaním roztoku, ktoré by mohli spôsobiť zmenšenie objemu roztoku na menej ako polovicu pôvodného objemu. Po skončení hydrolýzy sa objem roztoku doplní na pôvodný objem destilovanou vodou.

6.3. **Váženie téglika**

Filtračný téglik (5.3) sa žíha minimálne 15 minút v sušičke pri 250 ± 10 °C. Po vychladení v exikátore sa odváži.

6.4. **Zrážanie**

Kyslý roztok v Erlenmayerovej banke sa zahrieva, až sa začne variť. Vtedy sa začne pridávať 40 ml zrážadla (4.2.1 alebo 4.2.2) [1] po kvapkách za stáleho miešania. Začne vypadávať zrazenina fosfomolybdátu chinolínu. Potom sa Erlenmayerova banka vloží do parného kúpeľa, kde sa nechá 15 minút za občasného premiešania. Roztok možno titrovať ihneď alebo až po vychladení.

6.5. **Filtrácia a premývanie**

Roztok sa filtruje dekantáciou pod vákuom. Zrazenina sa premyje v Erlenmayerovej banke 30 ml vody. Po dekantácii sa roztok filtruje. Tento krok sa opakuje 5-krát. Zvyšok zrazeniny sa kvantitatívne prenesie z banky do kelínka premytím vodou. Zrazenina sa premyje 4-krát objemom 20 ml vody. Pred pridaním ďalšej várky vody sa nechá vytiecť. Zrazenina sa dôkladne suší.

6.6. **Sušenie a váženie**

Filtračným papierom sa utrie kelímok z vonkajšej strany. Kelímok sa dá do sušiarne, v ktorej sa udržiava teplota 250 °C (5.5). Kelímok sa suší do konštantnej hmotnosti (trvá to vo všeobecnosti 15 minút). Po vychladení kelínka na izbovú teplotu v exikátore sa kelímok rýchlo odváži.

6.7. **Slepý pokus**

Na každú sériu stanovení sa robí slepý pokus použitím reagentov a roztokov v takom pomere, ako sa uvádza pri vylúhovaní vzorky (roztok citrátu atď.). Výsledok slepého pokusu sa zohľadní pri výpočte konečného výsledku.

6.8. **Overovanie postupu**

Urobí sa stanovenie fosforu podľa uvedenej metódy na alikvotnú časť roztoku dihydrofosforečňanu draselného obsahujúceho 0,01 g P2O5.

[1] Na zrazenie roztoku fosforečňanu obsahujúceho viac ako 15 ml roztoku citrátu (neutrálneho, Petermannov alebo Joulieho), ktorý bol okyslený 21 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (pozri poznámku k 6.1), sa na vyzrážanie použije 80 ml zrážadla.

7. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Ak sa pracuje s údajmi veľkosti vzorky a riedenia uvedených v tabuľke 2, na výpočet výsledkov sa použijú nasledovné vzťahy:

% P v hnojive = (A - a) × F'

alebo

% P2O5 v hnojive = (A - a) × F,

kde:

A = hmotnosť (g) fosfomolybdátu chinolínu,

a = hmotnosť (g) fosfomolybdátu chinolínu zo slepého pokusu,

F a F' = faktory, ktorých hodnoty sú dané v posledných dvoch stĺpcoch v tabuľke 2.

V prípade, ak veľkosť vzorky a riedenie je iné, ako je uvedené v tabuľke 2, použije sa iný vzťah:

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

alebo

$$\% \text{ P2O5 v hnojive} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

kde:

f a f' = konverzné faktory fosfomolybdátu chinolínu na P2O5 = 0,032074 (f) alebo na P = 0,013984 (f'),

D = zrieďovací faktor,

M = hmotnosť (g) analyzovanej vzorky.

Metóda 4

DRASLÍK

Metóda 4.1

STANOVENIE OBSAHU VODOROZPUSTNÉHO DRASLÍKA

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia vodorozpustného draslíka.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Pre všetky draselné hnojivá uvedené v prílohe I k smernici 76/116/EHS.

3. PRINCÍP METÓDY

Draslík sa z analyzovanej vzorky rozpustí vo vode. Po odstránení alebo viazaní zlúčenín, ktoré by mohli interferovať pri kvantitatívnej analýze, sa draslík zráža v slabo zásaditom prostredí do tetrafenylborátu draselného.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda.

4.1. Formaldehyd.

Èíry roztok formaldehydu 25 - 35 %.

4.2. Chlorid draselný, čistoty na analýzu.

4.3. Roztok hydroxidu sodného: 10 N.

Treba dbať na to, aby sa používal hydroxid sodný bez prítomnosti draslíka.

4.4. Roztok indikátora.

0,5 g fenolftaleínu sa rozpustí v 90 % etanole a objem sa doplní do 100 ml.

4.5. Roztok EDTA.

4 g dvojsodnej soli dihydroetyléndiaminotetraoctovej kyseliny sa rozpustí vo vode v 100 ml odmernej banke. Objem sa doplní a premieša sa.

Tento reagent sa uschováva v plastickej nádobe.

4.6. STPB roztok.

32,5 g tetrafenylborátu sodného sa rozpustí v 480 ml vody. Pridajú sa 2 ml roztoku hydroxidu sodného (4.3) a 20 ml roztoku chloridu horečnatého (100 g MgCl2.6H2O na 1 liter).

Mieša sa 15 minút a filtruje sa cez jemný filter neobsahujúci popol.

Roztok sa uskladňuje v plastickej nádobe.

4.7. Roztok na umývanie.

20 ml roztoku STPB (4.6) sa zriedi do 1 000 ml vodou.

4.8. Brómová voda.

Nasýtený roztok brómu vo vode.

5. ZARIADENIA A PRÍSTROJE

5.1. 1 000 ml odmerná banka.

5.2. 250 ml kadička.

5.3. Filtračné tégliky s porozitou 5 - 20 µ.

5.4. Sušiareň s možnosťou regulácie teploty na 120 ± 10 °C.

5.5. Exikátor.

6. ÚPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

V prípade draselných solí vzorka musí byť dostatočne jemne pomletá, aby sa získala reprezentatívna vzorka na účely analýzy. Na tieto produkty sa musí použiť metóda 1 (6) a).

7. POSTUP

7.1. **Vzorka**

10 g pripravenej vzorky (5 g draselných solí obsahujúcich viac ako 50 % oxidu draselného) sa odváži s presnosťou na 0,001 g. Potom sa analyzovaná vzorka vloží do 600 ml kadičky obsahujúcej 400 ml vody.

Zohreje sa do varu a varí sa 30 minút. Po ochladení sa kvantitatívne prenesie do 1 000 ml odmernej banky, objem sa doplní po značku a po premiešaní sa filtruje do suchej banky. Prvých 50 ml filtrátu sa vyleje (pozri 7.6, poznámka k postupu).

7.2. **Príprava alikvotnej časti roztoku, ktorý sa zráža**

Pipetou sa prenesie alikvotný podiel filtrátu obsahujúceho 25 až 50 mg draslíka (pozri tabuľku 3) do 250 ml banky. Keď je potrebné, doplní sa do 50 ml vodou.

Aby sa odstránili rušivé vplyvy, pridá sa 10 ml roztoku EDTA (4.5), niekoľko kvapiek roztoku fenolftaleínu (4.4) a počas stáleho miešania po kvapkách roztok hydroxidu sodného (4.3), až sa roztok sfarbí do červena. Napokon sa pridá niekoľko kvapiek hydroxidu sodného naviac (vo všeobecnosti 1 ml hydroxidu sodného postačuje na neutralizáciu vzorky a tiež aj zaručuje nadbytok tohto roztoku).

Väčšina amoniaku sa odstraňuje (pozri 7.6 b), poznámka k postupom) slabým varom roztoku počas 15 minút.

Keď je potrebné, vodou sa doplní roztok na 60 ml.

Roztok sa vyhreje do varu, kadička sa dá preč z ohrevu a pridá sa do nej 10 ml formaldehydu (4.1). Ďalej sa pridá niekoľko kvapiek fenolftaleínu a v prípade potreby ešte aj hydroxid sodný, až kým sa neobjaví silne červená farba. Kadička sa zakryje hodinovým sklom a vloží sa do parného kupeľa na 15 minút.

7.3. **Váženie téglika**

Filtračný téglik (pozri 5. „Zariadenia a prístroje“) sa žíha do konštantnej váhy v peci pri 120 °C (5.4) počas 15 minút.

Po vychladnutí téglika v exikátore sa téglik odváži.

7.4. **Zrážanie**

Kadička sa vyberie z kúpeľa a pri stálom miešaní sa po kvapkách nadávkuje 10 ml roztoku STPB (4.6). Toto pridávanie by malo trvať cca 2 minúty. Roztok sa nechá cca 10 minút, a potom sa filtruje.

7.5. **Filtrácia a premytie**

Filtruje sa pri vákuu do odváženého téglika, kadička sa vypláchne roztokom na umývanie (4.7), zrazenina sa 3 - krát premyje roztokom na umývanie (spolu 60 ml) a 2 - krát s dávkami 5 a 10 ml vody.

Zrazenina sa dôkladne vysuší.

7.6. **Žíhanie a váženie**

Téglik sa zvonka utrie filtračným papierom. Téglik so zrazeninou sa dá do pece vyhriatej na 120 °C na 1 1/2 hodiny. Potom sa nechá téglik vychladiť v exikátore na izbovú teplotu a rýchlo sa odváži.

Poznámky k postupom

a) V prípade, ak je filtrát tmavosfarbený, odpipetuje sa z neho alikvotný podiel obsahujúci maximálne 100 mg K2O do 100 ml odmernej banky. Po pridaní brómovej vody sa roztok zahreje do varu, aby sa eliminoval nadbytočný bróm. Po vychladení sa objem doplní, filtruje sa a draslík sa stanoví v alikvotnej časti filtrátu.

b) Ak obsah amónneho dusíka je malý alebo nulový, nevyžaduje sa 15 minutový var roztoku.

7.7. **Alikvotné podiely, ktoré sa analyzujú, a konverzné faktory**

Tabuľka 3

Údaje k metóde 4

% K2 O v hnojive	% K v hnojive	Vzor ka (g)	Objem výluhu na riedenie (ml)	Riedenie (ml)	Alikvótna časť, ktorá sa vyzráža (ml)	Konverzný faktor (F) $\frac{\% K_2O}{g\ TPBK}$	Konverzný faktor (F') $\frac{\% K}{g\ TPBK}$
5 - 10	4,2 – 8,3	10	—	—	50	26,280	21,812
10 -20	8,3 – 16,6	10	—	—	25	52,560	43,624
20 - 50	16,6 – 41,5	10	buď		10	131,400	109,060
			alebo 50	250	50	131,400	109,060
viac ako 50	viac ako 41,5	5	buď	—	10	262,800	218,120
			alebo 50	250	50	262,800	218,120

7.8. **Slepý pokus**

Na každú sériu stanovení sa urobí slepý pokus, a to použitím reagentov v takom pomere, ako sa používajú v analýze a výsledok sa zohľadní pri výpočte konečného výsledku.

7.9. **Kontrolný pokus**

Na skontrolovanie použitej analytickej metódy sa urobí stanovenie v alikvotnej časti vodného roztoku chloridu draselného obsahujúceho maximálne 40 mg K2O.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Na navážky a zriedenia uvedené v tabuľke 3 platia nasledovné vzťahy:

% K2O v hnojive = (A - a) × F

alebo

% K v hnojive = (A - a) × F'

kde:

A = hmotnosť (g) zrazeniny získanej zo vzorky,

a = hmotnosť (g) zrazeniny zo slepého pokusu,

F a F' = faktory (pozri tabuľka 3).

Na navážky a riedenia odlišné od tých, ktoré sú uvedené v tabuľke 3, sa použijú následovné vzťahy:

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

alebo

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

kde:

f = konverzné faktory KTPB na K2O = 0,1314,

f' = konverzný faktor KTPB na K = 0,109,

D = zrieďovací faktor,

M = hmotnosť (g) analyzovanej vzorky.

Metóda 5

HORČÍK

Metóda 5.1

STANOVENIE VODOROZPUSTNÉHO HORČÍKA

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia vodorozpustného horčíka.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Výhodne pre jednozložkové hnojivá v súlade s prílohou I A smernice 76/116/EHS na stanovenie vodorozpustného horčíka.

3. PRINCÍP METÓDY

Analyzovaná vzorka sa vo vodnom roztoku varí.

Prvá titrácia s EDTA horečnato-vápenatým v prítomnosti eriochrómovej černe-T. Druhá titrácia s EDTA vápenatým v prítomnosti kalceínu alebo kalkonkarbonylovej kyseliny. Horčík sa stanovuje diferenčne.

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda.

4.1. Štandardný roztok horčíka 0,05 M.

Odváži sa 2,016 kysličníka horečnatého, vopred vyžíhaného pri 600 °C počas 2 hodín. Vloží sa do kadičky so 100 ml vody. Za stáleho miešania sa nadávkuje 120 ml cca 1 N kyseliny chlorovodíkovej. Po rozpustení sa kvantitatívne prenesie do 1 l odmernej banky, objem sa doplní vodou a premieša sa.

Koncentrácia roztoku sa skontroluje gravimetricky ako fosfát.

1 ml roztoku má obsahovať 0,1216 g Mg (= 0,2016 g MgO).

4.2. 0,05 M roztok EDTA.

18,61 g dihydroetyléndiaminotetraoctanu dvojsodného ($C10H14N2Na2O_8$. 2H2O) sa naváži do 1 l kadičky a rozpustí sa v 600 - 800 ml vody. Roztok sa kvantitatívne prenesie do 1 l odmernej banky. Objem sa doplní a premieša sa. Koncentrácia roztoku sa overí na 20 ml pripraveného roztoku so štandardným roztokom (4.1) titračne podľa analytického postupu (7.4.1).

1 ml roztoku EDTA má zodpovedať 1,216 mg Mg alebo 2,016 mg MgO a 2,004 mg Ca alebo 2,804 mg CaO (pozri 9.1 a 9.6).

4.3. 0,05 M štandardný roztok vápnika.

5,004 g uhličitanu vápenatého sa odváži a vloží do kadičky so 100 ml vody. Intenzívne sa vmieša 120 ml cca 1 N kyseliny chlorovodíkovej.

Roztok sa prevedie do varu, aby sa vypudil kysličník uhličitý. Potom sa roztok ochladí a kvantitatívne sa prenesie do 1 l odmernej banky. Potom sa doplní objem po rysku vodou a premieša sa. Roztok sa skontroluje roztokom EDTA (4.2) podľa analytickej metódy 7.4.2. V 1 ml roztoku má byť 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO) a má korešpondovať 1 ml 0,05 M roztoku EDTA.

4.4. Indikátor kalceín.

V trecej miske sa opatrne zmieša 1 g kalceínu so 100 mg chloridu sodného. Bežne sa používa 10 mg tejto zmesi. Indikátor sa sfarbí zo zelenej na oranžovú. Titruje sa až do oranžového sfarbenia roztoku bez zeleného nádychu.

4.5. Indikátor kalkonkarbónovej kyseliny.

400 mg kalkonkarbónovej kyseliny sa rozpustí v 100 ml metanolu. Bežne sa používajú 3 kvapky z roztoku indikátora. Indikátor sa mení z červenej farby na modrú. Titruje sa do modrého sfarbenia bez červeného nádychu.

4.6. Indikátor eriochrómovej černe – T.

300 mg eriochrómovej černe-T sa rozpustí v 25 ml propylalkoholu a 15 ml trietanolamínu. Používajú sa 3 kvapky z roztoku. Indikátor sa mení z červenej na modrú farbu. Titruje sa až do modrého sfarbenia roztoku bez červeného nádychu. Indikátor mení farbu len v prítomnosti horčíka. V prípade potreby sa pridá 0,1 ml štandardného roztoku (4.1).

V prítomnosti vápnika aj horčíka EDTA najprv vytvorí komplex s vápnikom, a potom až s horčíkom. V takom prípade sa tieto dva prvky stanovujú súbežne.

4.7. Kyanid draselný.

Vodný roztok KCN 2 %.

4.8. Roztok hydroxidu draselného a kyanidu draselného.

280 g KOH a 66 g KCN sa rozpustí vo vode, doplní vodou do 1 litra a premieša sa.

4.9. Pufrový roztok s pH 10.

33 g chloridu amónneho sa rozpustí v 200 ml vody a pridá sa 250 ml amónneho roztoku (d = 0,91). Po doplnení vodou do 500 ml sa premieša. Pravidelne sa kontroluje pH roztoku.

5. ZARIADENIA A PRÍSTROJE

5.1. Magnetické alebo mechanické miešadlo.

5.2. pH meter.

5.3. 500 ml odmerné banky.

5.4. 300 ml kadičky.

6. PRÍPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Naváženie vzorky**

5 g upravenej vzorky sa odváži s presnosťou na 1 mg a vloží sa do 500 ml odmernej banky.

7.2. **Roztok**

Pridá sa cca 300 ml vody a varí sa 1/2 hodiny. Po ochladení sa upraví objem na 500 ml, zmieša sa a prefiltruje sa.

7.3. **Kontrolný pokus**

Urobí sa stanovenie v takom alikvótnom podiele roztokov (4.1) a (4.3), aby pomer Ca/Mg bol rovnaký predpokladanému pomeru vo vzorke.

Nadávkuje sa *(a)* ml štandardného roztoku (4.3) a *(b - a)* ml štandardného roztoku (4.1).

(a) a *(b)* sú spotreby (ml) roztoku EDTA pri dvoch titráciach analyzovanej vzorky. Tento postup je správny len v prípade, ak štandardné roztoky EDTA, vápenatý a horečnatý sú presne rovnaké. V prípade, že to neplatí, treba robiť korekcie.

7.4. **Stanovenie**

7.4.1. *Titrácia v prítomnosti eriochrómovej černe - T*

Alikvotná časť analyzovaného roztoku (7.5) sa napipetuje do 300 ml kadičky a zriedi sa vodou do cca 100 ml. Pridá sa 5 ml roztoku pufra (4.9). pH merané pH - metrom má byť 10,5 ± 0,1. Pridajú sa 2 ml roztoku kyanidu draselného (4.7) a 3 kvapky roztoku indikátora erichrómovej černe - T (4.6). Roztok sa premieša a titruje sa s roztokom EDTA (4.2) (9.2, 9.3 a 9.4). Objem 0,05 M roztoku EDTA (ml) sa označí ako „b".

7.4.2. *Titrácia v prítomnosti kalceínu alebo kalkonkarbónovej kyseliny*

Do kadičky sa napipetuje alikvotný podiel analyzovaného roztoku (rovnaké množstvo, ako sa vzalo na horeuvedenú titráciu). Zriedi sa s vodou do cca 100 ml. Po pridaní 10 ml roztoku KOH/KCN (4.8) sa pridá indikátor (4.4 alebo 4.5). Pomaly sa mieša a titruje sa s roztokom EDTA (9.2, 9.3 a 9.4). Objem 0,05 M roztoku EDTA (ml) sa označí ako „a".

7.5. **Alikvotne podiely odobrané na titráciu**

Druh hnojiva	Alikvotný podiel titrovaný (ml)	Množstvo vzorky v alikvotnom podiele (g)
Dusičňan vápenatý a horečnatý	20	0,200
Síran-dusičňan horečnato amónny	50	0,500
Surové draselné soli	25	0,250
Chlorid draselno-horečnatý	25	0,250
Síran draselný a horečnatý	25	0,250

Poznámka:

1. Pre všetky uvedené hnojivá vzorka navážená na analýzu je 5 g a celkový objem analyzovaného roztoku je 500 ml.

2. V prípade titrácie s eriochrómovou čerňou – T, objem titračného činidla EDTA nesmie veľmi presiahnuť hodnotu 25 ml. Ak sa tak stane, treba zmenšiť objem alikvotného podielu.

   Je možné zväčšiť objem alikvotného podielu.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

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

alebo

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

kde:

T = výdatnosť roztoku EDTA,

T' = výdatnosť roztoku EDTA.

V prípade, že roztok je presne 0,05 M, potom T je rovné 0,2016 g MgO alebo T' je rovné 0,1216 g Mg.

M = hmotnosť vzorky (g) v analyzovanej alikvotnej časť (7.5).

9. PRIPOMIENKY

9.1. Stechiometrický pomer EDTA - kov pri komplexotvorných analýzach je vždy 1: 1 v nezávislosti na oxidačnom stupni kovu, aj keď EDTA je dvojvalentná. Titračný roztok EDTA a štandardné roztoky preto budú molárne a nie normálne.

9.2. Komplexometrické indikátory sú často citlivé na vplyvy ovzdušia a roztoky počas titrácie môžu zblednúť. Vtedy treba pridať 1 - 2 kvapky indikátora. Tento jav sa pozoruje v prípadoch, keď sa používajú indikátory eriochrómová čerň - T a kalkonkarbónová kyselina

9.3. Komplexy kovu s indikátorom sú niekedy dosť stabilné a zmena farby môže trvať dlhšie.

Posledné kvapky EDTA sa preto musia pridávať pomaly a treba mať istotu, že k farebnej zmene nedošlo ešte pred pridaním poslednej kvapky 0,05 M roztoku horečnatého (4.1) alebo vápenatého (4.3).

Tento jav je špeciálny pre komplex eriochróm - horčík.

9.4. Farebná zmena indikátora sa nemá pozorovať zhora, ale vodorovne cez roztok. Kadička má byť umiestnená pred bielym pozadím v dobre osvetlenom prostredí.

Zmena farby môže byť jednoduchšie pozorovaná, ak kadička je položená na platni z mliečneho skla, ktorá je osvetlená zospodu (25 W žiarovka).

9.5. Tento analytický postup vyžaduje určitú chemickú skúsenosť pracovníka. Treba presne vedieť pozorovať farebnú zmenu, a to pozorovaním farebných prechodov štandardných roztokov horčíka a vápnika (4.1 a 4.3).

Je rozumné, aby stanovenia sa vykonávali vždy tým istým pracovníkom.

9.6. Použitie roztoku EDTA s garantovanou koncentráciou (napr Titrisol alebo Norex) zjednoduší kontrolu ekvivalancie štandardných roztokov (4.1, 4.2 a 4.3).

Metóda 6

CHLÓR

Metóda 6.1

STANOVENIE CHLORIDOV V NEPRÍTOMNOSTI ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia chloridov v neprítomnosti organických zlúčenín.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Pre všetky hnojivá neobsahujúce organické zlúčeniny.

3. PRINCÍP METÓDY

Chloridy rozpustné vo vode sa vyzrážajú v kyslom prostredí s nadbytočným množstvom štandardného roztoku dusičňanu strieborného. Nezreagovaný nadbytok sa ztitruje s roztokom tiokyanátu amónneho v prítomnosti síranu amónno-železitého (Volhardova metóda).

4. REAGENCIE

Destilovaná alebo demineralizovaná voda neobsahujúca chloridy.

4.1. Nitrobenzén alebo dietyléter.

4.2. Kyselina dusičná: 10 N.

4.3. Roztok indikátora.

40 g síranu amónno - železitého Fe2(SO4)3.(NH4)2SO4.24H2O sa rozpustí vo vode a doplní sa na objem 1 litra.

4.4. Štandardný roztok dusičňanu strieborného 0,1 N.

4.5. Štandardný roztok tiokyanátu amónneho 0,1 N.

Príprava:

Keďže táto soľ je hygroskopická a pri ohrievaní by sa mohla rozložiť, odporúča sa odvážiť 9 g soli, ktoré sa rozpustia vo vode. Potom sa roztok doplní vodou na objem 1 litra. Na koncentráciu 0,1 N sa adjustuje titráciou 0,1 N AgNO3.

5. ZARIADENIA A PRÍSTROJE

5.1. Rotačná trepačka (35 - 40 otáčok za minútu).

5.2. Birety.

5.3. 500 ml odmerná banka.

5.4. Kónická (Erlenmayrova) banka 250 ml.

6. ÚPRAVA VZORKY

Pozri metódu 1.

7. POSTUP

7.1. **Príprava roztoku vzorky**

5 g vzorky (odváženej s presnosťou na 0,001 g) sa vloží do 500 ml odmernej banky a pridá sa 450 ml vody. Na trepačke (5.1) sa premiešava 1/2 hodiny, potom sa doplní na 500 ml destilovanou vodou. Premieša sa a filtruje sa do kadičky.

7.2. **Stanovenie**

Odoberie sa alikvotná časť filtrátu, obsahujúca nie viac ako 0,15 g chloridov. Napr. 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) alebo 100 ml (1 g). V prípade, ak odobraný podiel je menší ako 50 ml, objem musí byť doplnený destilovanou vodou na 50 ml.

Pridá sa 5 ml 10 N kyseliny dusičnej (4.2), 20 ml roztoku indikátora (4.3) a 2 kvapky štandardného roztoku tiokyanátu amónneho, ktorý sa dávkuje s biretou nastavenou na nulovú polohu.

Štandardný roztok dusičnanu strieborného (4.4) sa pridáva biretou, a to v takom množstve, aby bolo 2 - 5 ml v nadbytku. Po pridaní 5 ml nitrobenzénu alebo 5 ml dietyléteru (4.1) sa roztok dôkladne pretrepe, aby sa zrazenina účinne vyzrážala. Nadbytočný dusičňan strieborný sa titruje 0,1 N tiokyanátom amónnym (4.5) do objavenia sa červeno-hnedého sfarbenia, ktoré už nezmizne po pretrepaní banky.

Poznámka

Nitrobenzén alebo dietyléter (ale hlavne nitrobenzén) zabraňuje reakcii chloridu strieborného s tiokyanátovými iónmi. A tak sa zabezpečí jasná farebná zmena roztoku.

7.3. **Slepý pokus**

Slepý pokus sa robí za rovnakých podmienok ako vlastné stanovenie a zohľadní sa pri výpočte konečného výsledku.

7.4. **Kontrolný pokus**

Pred samotným stanovením sa overí správnosť metódy na alikvotnom podiely čerstvo pripraveného roztoku chloridu draselného. Použije sa podiel obsahujúci rádove 100 mg chloridov.

8. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Výsledok analýzy sa udáva ako percentuálny obsah chloridov vo vzorke, ktorá bola na analýzu dodaná.

Percentuálny obsah chloridov Cl sa vypočíta podľa vzťahu:

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

kde:

Vz = objem (ml) 0,1 N dusičňanu strieborného,

Vcz = objem (ml) 0,1 N dusičňanu strieborného, použitého v slepom pokuse,

Va = objem 0,1 N tiokyanátu amónneho,

Vca = objem 0,1 N tiokyanátu amónneho zo slepého pokusu,

M = hmotnosť (g) analyzovanej vzorky (7.2).

Metódy 7

JEMNOSŤ MLETIA

Metóda 7.1

STANOVENIE JEMNOSTI MLETIA (SUCHOU CESTOU)

1. ROZSAH METÓDY

Tento dokument definuje postup stanovenia jemnosti mletia suchou cestou.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Pre všetky hnojivá EHS, na ktoré sa deklaruje jemnosť mletia používaním sita s veľkosťou ôk 0,63 - 0,160 mm.

3. PRINCÍP METÓDY

Mechanickým preosievaním sa stanoví podiel so zrnitosťou väčšou ako 0,63 mm a so zrnitosťou 0,16 - 0,63 mm, a potom sa vypočíta jemnosť mletia.

4. ZARIADENIA

4.1. Mechanický preosievač.

4.2. Sitá s okami 0,16 a 0,63 mm štandardných rozmerov (20 cm priemer, 5 cm výška).

5. POSTUP

50 g vzorky sa odváži s presnosťou 0,05 g. Na preosievač (4.1) sa pripevnia uvedené obe sitá (sito s väčšími okami sa umiestni nad sito s menšími okami) a zberná nádoba. Testovaná vzorka sa položí na vrchné sito. Po 10 minútovom preosievaní sa odstráni podiel v zbernej nádobe. Zariadenie sa opäť zapne na 1 minútu a skontroluje sa, či podiel v zbernej nádobe nie je väčší ako 250 mg. Tento krok sa opakuje (vždy po 1 minúte sa vypne), až hmotnosť podielu v zbernej nádobke je menšia ako 250 mg. Potom sa podiely na sitách osobitne odvážia.

6. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

% jemnosť vzorky zistená sitom s okami 0,63 mm = (50 - M1) × 2

% jemnosť vzorky zistená sitom s okami 0,16 mm = [50 - (M1 + M2)] × 2

kde:

M1 = hmotnosť (g) podielu na site s okami 0,63 mm,

M2 = hmotnosť (g) podielu na site s okami 0,16 mm.

Zvyšok zo sita s okom 0,63 mm sa už odstránil.

Výsledky týchto výpočtov sa zaokrúhľujú na najbližšiu platnú číslicu.

Metóda 7.2

STANOVENIE JEMNOSTI MLETIA MÄKKÝCH PRÍRODNÝCH FOSFÁTOV

1. ROZSAH METÓDY

Táto metóda je určená na stanovenie jemnosti mletia mäkkých prírodných fosfátov.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Mäkké prírodné fosfáty.

3. PRINCÍP METÓDY

Pri vzorkách s malou zrnitosťou možno očakávať vznik aglomerátov, ktoré sťažujú proces suchého preosievania. Preto sa bežne používa preosievanie mokrou cestou.

4. REAGENCIE

Roztok hexametafosfátu sodného 1 %.

5. PRÍSTROJE A ZARIADENIA

5.1. Sitá s okami 0,063 a 0,125 mm, štandardných rozmerov (priemer 20 cm, výška 5 cm); zberné nádoby.

5.2. Sklenený lievik s priemerom 20 cm, pripojený na stojane.

5.3. 250 ml kadičky.

5.4. Sušiareň.

6. POSTUP

6.1. **Príprava vzorky**

50 g vzorky sa odváži s presnosťou 0,05 g. Obe strany sita sa umyjú vodou a sito s okom 0,125 mm sa zachytí nad sito s okom 0,063 mm.

6.2. **Postup**

Testovaná vzorka sa položí na najvyššie sito. Preosieva sa použitím slabého prúdu studenej vody (voda z vodovodnej siete sa dá použiť), až kým vystrekujúca voda zo sít je prakticky čistá. Treba dbať na to, aby prietok vody nespôsoboval zaplnenie spodného sita vodou.

Keď sa zdá, že zvyšok na vrchnom site je už konštantný, toto sito sa odstráni a položí sa na zbernú nádobu.

Pokračuje sa preosievaním mokrou cestou cez spodné sito, až je vystrekujúca voda čistá (trvá to niekoľko minút).

Sito s okami veľkosti 0,125 mm sa uchytí nad sito s okami veľkosti 0,063 mm. Celý nános zo zbernej nádoby sa prenesie na vrchné sito a opäť sa začne preosievať s malým prúdom vody, až vytekajúca voda bude čistá.

Kvantitatívne sa použitím lievika prenesú jednotlivé zvyšky do kadičiek, kde sa rozmiešajú pridanou vodou. Nechajú sa stáť cca 1 minútu a zleje sa čo najväčšie množstvo vody.

Kadičky sa vložia na 2 hodiny do sušiarne, kde sa udržuje teplota 150 °C.

Kadičky sa nechajú vychladnúť, zvyšky sa odstránia kefou a odvážia sa.

7. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

Výsledky výpočtov sa zaokrúhľujú na najbližšiu platnú číslicu.

% jemnosti mletia vyjadrené zvyškom na site 0,125 mm = (50 - M1) × 2

% jemnosti mletia vyjadrené zvyškom na site 0,063 mm = [50 - (M1 + M2)] × 2

kde:

M1 = hmotnosť (g) zvyšku na 0,125 mm site,

M2 = hmotnosť (g) zvyšku na 0,063 mm site.

8. PRIPOMIENKY

Ak sa po preosievaní objavia zhluky, celé stanovenie treba zopakovať, a to nasledovným spôsobom:

50 g vzorky sa pomaly vysype do 1 l banky obsahujúcej 500 ml roztoku hexametafosfátu sodného, ktorý sa stále premiešava. Banka sa zazátkuje a v ruke sa silne premieša, aby sa zhluky rozbili. Potom sa celá suspenzia prenesie nad vrchné sito a banka sa dobre vymyje. Ďalej sa postupuje podľa 6.2.