Dokument ten służy wyłącznie do celów dokumentacyjnych i instytucje nie ponoszą żadnej odpowiedzialności za jego zawartość

►B ROZPORZĄDZENIE (WE) NR 2003/2003 PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY

z dnia 13 października 2003 r.

w sprawie nawozów

(Tekst mający znaczenie dla EOG)

(Dz.U. L 304 z 21.11.2003, str. 1)

zmienione przez:

		Dziennik Urzędowy		
		nr	strona	data
►M1	Rozporządzenie Rady (WE) nr 885/2004, z dnia 26 kwietnia 2004, r.	L 168	1	1.5.2004
►M2	Rozporządzenie Komisji (WE) nr 2076/2004 z dnia 3 grudnia 2004 r.	L 359	25	4.12.2004
►M3	Rozporządzenie Rady WE nr 1791/2006 z dnia 20 listopada 2006 r.	L 363	1	20.12.2006
►M4	Rozporządzenie Komisji (WE) nr 162/2007 z dnia 19 lutego 2007 r.	L 51	7	20.2.2007
►M5	Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1107/2008 z dnia 7 listopada 2008 r.	L 299	13	8.11.2008

sprostowane przez:

►C1	Sprostowanie, Dz.U. L 179 z 7.7.2007, str. 57 (2003/2003)

▼B

ROZPORZĄDZENIE (WE) NR 2003/2003 PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY

z dnia 13 października 2003 r.

w sprawie nawozów

(Tekst mający znaczenie dla EOG)

PARLAMENT EUROPEJSKI I RADA UNII EUROPEJSKIEJ,

uwzględniając Traktat ustanawiający Wspólnotę Europejską, w szczególności jego art. 95,

uwzględniając wniosek Komisji ([1]),

uwzględniając opinię Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego ([2]),

stanowiąc zgodnie z procedurą określoną w art. 251 Traktatu ([3]),

a także mając na uwadze, co następuje:

(1) Dyrektywę Rady 76/116/EWG z dnia 18 grudnia 1975 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do nawozów ([4]), dyrektywę Rady 80/876/EWG z dnia 15 lipca 1980 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do nawozów prostych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu ([5]), dyrektywa Komisja 87/94/EWG z dnia 8 grudnia 1986 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do procedur kontroli charakterystyk, granic i odporności na detonację nawozów prostych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu ([6]), oraz dyrektywa Komisji 77/535/EWG z dnia 22 czerwca 1977 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do metod pobierania próbek i analizowania nawozów ([7]), kilka razy zostały znacząco zmienione. Zgodnie z komunikatem Komisji do Parlamentu i Rady „Prostsze prawodawstwo na rynku wewnętrznym" (SLIM) oraz planem działań na rzecz jednolitego rynku, dla jasności powyższe dyrektywy powinny zostać uchylone i zastąpione przez jeden akt prawny.

(2) Wspólnotowe prawodawstwo dotyczące nawozów ma bardzo techniczny charakter. Dlatego też rozporządzenie jest najwłaściwszym instrumentem prawnym, jako że nakłada bezpośrednio na producentów ściśle określone wymagania, które mają być stosowane w tym samym czasie i w ten sam sposób na terenie całej Wspólnoty.

(3) W każdym Państwie Członkowskim nawozy muszą odznaczać się ustalonymi charakterystykami technicznymi ustanowionymi obowiązującymi przepisami prawnymi. Przepisy te, zwłaszcza dotyczące składu i definicji typów nawozów, oznakowania tych

([1]) Dz.U. C 51 E z 26.2.2002, str. 1 i Dz.U. C 227 E z 24.9.2002, str. 503.
([2]) Dz.U. C 80 z 3.4.2002, str. 6.
([3]) Opinia Parlamentu Europejskiego z dnia 10 kwietnia 2002 r. (Dz.U. C 127 E z 29.5.2002, str. 160), wspólne stanowisko Rady z dnia 14 kwietnia 2003 r. (Dz.U. C 153 E z 1.7.2003, str. 56) i decyzja Parlamentu Europejskiego z dnia 2 września 2003 r. (dotychczas nieopublikowana w Dzienniku Urzędowym).
([4]) Dz.U. L 24 z 30.1.1976, str. 21. Dyrektywa ostatnio zmieniona dyrektywą 98/97/WE Parlamentu Europejskiego i Rady (Dz.U. L 18 z 23.1.1999, str. 60).
([5]) Dz.U. L 250, 23.09.1980, str. 7. Dyrektywa ostatnio zmieniona dyrektywą 97/63/WE Parlamentu Europejskiego i Rady (Dz.U. L 335 z 6.12.1997, str. 15).
([6]) Dz.U. L 38, 07.02.1987, str. 1. Dyrektywa ostatnio zmieniona dyrektywą 88/126/EWG (Dz.U. L 63 z 9.3.1988, str. 12).
([7]) Dz.U. L 213, 22.08.1977, str. 1. Dyrektywa ostatnio zmieniona dyrektywą 95/8/WE (Dz.U. L 86 z 20.4.1995, str. 41).

▼B

typów, ich identyfikacji oraz pakowania, są różne w poszczególnych Państwach Członkowskich. Wskutek tych różnic utrudniają handel we Wspólnocie i powinny zatem zostać zharmonizowane.

(4) Ponieważ cel proponowanego działania, a mianowicie zapewnienie istnienia wewnętrznego rynku nawozów, wobec braku wspólnych kryteriów technicznych nie może zostać w zadawalający sposób osiągnięty przez Państwa Członkowskie; a z uwagi na skalę działań może być łatwiej osiągnięty na poziomie wspólnotowym, Wspólnota może przedsięwziąć stosowne środki zgodnie z zasadą pomocniczości określoną w art. 5 Traktatu. Zgodnie z zasadą proporcjonalności, jak określono w tym artykule, niniejsze rozporządzenie nie wykracza poza zapisy niezbędne do osiągnięcia wyżej wymienionego celu.

(5) Konieczne jest określenie na poziomie wspólnotowym oznakowania, definicji i składu pewnych nawozów (nawozów WE).

(6) Należy również ustanowić wspólnotowe przepisy dotyczące identyfikacji, możliwości śledzenia i etykietowania nawozów WE oraz zamykania opakowań.

(7) Na poziomie wspólnotowym należy przyjąć procedurę do stosowania w przypadkach, gdy Państwo Członkowskie uzna za konieczne ograniczenie wprowadzania do obrotu nawozów WE.

(8) Produkcja nawozów podlega różnorodnym wahaniom w zależności od technologii wytwarzania i surowców. Różnić się mogą także procedury pobierania próbek i analiz. Jest zatem konieczne formalne określenie dopuszczalnych tolerancji w zakresie deklarowanych zawartości składników pokarmowych. W interesie rolnika wskazane jest utrzymywanie tych tolerancji w wąskich przedziałach.

(9) Urzędowe kontrole zgodności nawozów WE z wymaganiami niniejszego rozporządzenia w zakresie jakości i składu winny być przeprowadzane przez laboratoria zatwierdzone przez Państwa Członkowskie i zgłoszone Komisji.

(10) Azotan amonu jest podstawowym składnikiem wielu produktów, z których niektóre przeznaczone są do użycia jako nawozy, a inne jako materiały wybuchowe. Biorąc pod uwagę ten szczególny charakter nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu oraz wynikające z niego wymogi dotyczące bezpieczeństwa publicznego, zdrowia i ochrony pracowników, konieczne jest ustanowienie dodatkowych przepisów wspólnotowych dla nawozów WE tego typu.

(11) Niektóre z tych produktów mogą być niebezpieczne i w pewnych przypadkach mogą zostać użyte do celów niezgodnych z przeznaczeniem. Może to stanowić zagrożenie dla bezpieczeństwa osób i mienia. Producenci powinni zatem być zobowiązani do podjęcia odpowiednich kroków, aby uniknąć takiego zastosowania, a w szczególności do zapewnienia możliwości śledzenia historii takich nawozów.

(12) W interesie bezpieczeństwa publicznego szczególnie ważne jest określenie na poziomie wspólnotowym charakterystyk i właściwości odróżniających nawozy WE o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu od innych rodzajów azotanu amonu używanych do wytwarzania produktów stosowanych jako materiały wybuchowe.

(13) Nawozy WE o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu powinny odznaczać się określonymi właściwościami, zapewniającymi ich bezpieczeństwo. Producenci powinni zagwarantować, że wszystkie nawozy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu przed wprowadzeniem tych nawozów do obrotu pomyślnie przeszły test odporności na detonację.

▼B

(14) Konieczne jest sporządzenie przepisów dotyczących metod zamkniętych cykli termicznych, nawet jeśli metody te niekoniecznie będą odtwarzać wszystkie warunki związane z transportem i przechowywaniem.

(15) Nawozy mogą być zanieczyszczone substancjami, które mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz dla środowiska. Zgodnie z opinią Komitetu Naukowego ds. Toksyczności, Ekotoksyczności i Środowiska (SCTEE), Komisja zamierza zająć się kwestią niezamierzonej zawartości kadmu w nawozach mineralnych oraz, jeśli będzie to zasadne, przygotować projekt rozporządzenia, który zamierza przedstawić Parlamentowi Europejskiemu oraz Radzie. Podobna procedura zostanie, w razie potrzeby, przyjęta w stosunku do innych zanieczyszczeń.

(16) Właściwe jest sprządzenie procedury, której powinien przestrzegać producent lub jego przedstawiciel pragnący umieścić nowy typ nawozu w załączniku I w celu użycia oznakowania „nawóz WE".

(17) Środki niezbędne do wykonania niniejszego rozporządzenia należy przyjąć zgodnie z decyzją Rady 1999/468/WE z dnia 28 czerwca 1999 r. ustanawiająca warunki wykonywania uprawnień wykonawczych przyznanych Komisji ([1]).

(18) Państwa Członkowskie powinny określić kary za łamanie przepisów niniejszego rozporządzenia. Mogą przyjąć, że producent łamiący art. 27 będzie mógł być ukarany grzywną w wysokości do dziesięciokrotnej wartości rynkowej dostawy, która nie spełnia wymagań.

(19) Dyrektywy 76/116/EWG, 77/535/EWG, 80/876/EWG i 87/94/EWG tracą moc,

PRZYJMUJĄ NINIEJSZE ROZPORZĄDZENIE:

TYTUŁ I

PRZEPISY OGÓLNE

ROZDZIAŁ I

Zakres i definicje

Artykuł 1

Zakres

Niniejsze rozporządzenie stosuje się do produktów wprowadzanych do obrotu jako nawozy z oznakowaniem „nawóz WE".

Artykuł 2

Definicje

Do celów niniejszego rozporządzenia przyjmuje się następujące definicje:

a) „nawóz" oznacza substancję, której główną funkcją jest dostarczanie składników pokarmowych roślinom;

b) „podstawowy składnik pokarmowy" oznacza tylko pierwiastki: azot, fosfor i potas;

([1]) Dz.U. L 184 z 17.7.1999, str. 23.

▼B

c) „drugorzędny składnik pokarmowy” oznacza pierwiastki: wapń, magnez, sód i siarka;

d) „mikroskładniki pokarmowe” oznaczają pierwiastki: bor, kobalt, miedź, żelazo, mangan, molibden i cynk, niezbędne dla wzrostu roślin w ilościach niewielkich w porównaniu z podstawowymi i drugorzędnymi składnikami pokarmowymi;

e) „nawóz nieorganiczny” oznacza nawóz, którego deklarowane składniki pokarmowe występują w formie minerałów uzyskanych na drodze wydobycia albo fizycznych i/lub chemicznych procesów przemysłowych. Cyjanamid wapnia, mocznik oraz jego kondensaty i produkty pochodne, a także nawozy zawierające schelatowane lub skompleksowane mikroskładniki pokarmowe mogą być umownie klasyfikowane jako nawozy nieorganiczne;

f) „schelatowany mikroskładnik pokarmowy” oznacza mikroskładnik związany przez jeden ze związków organicznych wymienionych w sekcji E.3.1 załącznika I;

g) „skompleksowany mikroskładnik pokarmowy” oznacza mikroskładnik pokarmowy związany przez jeden ze związków wymienionych w sekcji E.3.2 załącznika I;

h) „typ nawozów” oznacza nawozy o wspólnym oznakowaniu typu, jak określono w załączniku I;

i) „nawóz prosty” oznacza nawóz azotowy, fosforowy lub potasowy z deklarowaną zawartością tylko jednego podstawowego składnika pokarmowego;

j) „nawóz wieloskładnikowy” oznacza nawóz z deklarowaną zawartością co najmniej dwóch podstawowych składników pokarmowych, otrzymany w wyniku reakcji chemicznej lub w procesie mieszania, albo w wyniku obu tych procesów;

k) „nawóz kompleksowy” oznacza nawóz wieloskładnikowy, otrzymany w wyniku reakcji chemicznej w procesie rozpuszczania, albo w stanie stałym w procesie granulacji, mający deklarowaną zawartość co najmniej dwóch podstawowych składników pokarmowych. W stanie stałym każda jego granulka zawiera wszystkie składniki pokarmowe w deklarowanej zawartości;

l) „nawóz mieszany” oznacza nawóz otrzymany poprzez zmieszanie na sucho kilku nawozów, bez udziału reakcji chemicznych;

m) „nawóz dolistny” oznacza nawóz nadający się do stosowania dolistnego i pobierania składników pokarmowych przez liście roślin uprawnych;

n) „nawóz płynny” oznacza nawóz w postaci roztworu lub zawiesiny;

o) „roztwór nawozowy” oznacza nawóz płynny niezawierający cząstek stałych;

p) „nawóz zawiesinowy” oznacza nawóz dwufazowy, w którym cząstki stałe utrzymywane są w postaci zawiesiny w fazie płynnej;

q) „deklaracja” oznacza podanie zawartości składników pokarmowych, obejmujące ich formy i rozpuszczalności, gwarantowanych w granicach określonych tolerancji;

r) „deklarowana zawartość” oznacza zawartość pierwiastka lub jego tlenku, która zgodnie z przepisami Wspólnoty, jest podana na etykiecie nawozu WE lub w odpowiednim dokumencie towarzyszącym;

s) „tolerancja” oznacza dopuszczalne odchylenie zmierzonej zawartości składnika pokarmowego od wartości deklarowanej;

t) „norma europejska” oznacza normy CEN (Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego), które zostały oficjalnie uznane przez Wspól-

▼B

notę, a odniesienie do nich zostało opublikowane w *Dzienniku Urzędowym Wspólnot Europejskich*;

u) „opakowanie” oznacza szczelny pojemnik stosowany do przechowywania, ochrony, transportu i dystrybucji nawozów, o ładowności nie więcej niż 1 000 kg;

v) „nawóz luzem” oznacza nawóz niezapakowany według zaleceń niniejszego rozporządzenia;

w) „wprowadzanie do obrotu” oznacza dostawę nawozu, odpłatną lub nieodpłatną, albo przechowywanie w celu dostawy. Import nawozu na obszar celny Wspólnoty Europejskiej będzie uważany za wprowadzenie do obrotu;

x) „poducent” oznacza osobę fizyczną lub prawną odpowiedzialną za wprowadzanie nawozu do obrotu; w szczególności za producenta uważa się wytwórcę, importera, konfekcjonera, działającego we własnym imieniu lub wszelkie inne osoby zmieniające właściwości nawozu. Jednakże za producenta nie uważa się dystrybutora, który nie powoduje zmiany właściwości nawozu.

ROZDZIAŁ II

Wprowadzanie do obrotu

Artykuł 3

Nawóz WE

Nawóz należący do typu nawozów ujętych w załączniku I i spełniający wymagania ustanowione w niniejszym rozporządzeniu, może być oznakowany jako „nawóz WE”.

Oznakowanie „nawóz WE” nie może być używane do nawozu niezgodnego z niniejszym rozporządzeniem.

Artykuł 4

Prowadzenie działalności we Wspólnocie

Producent prowadzi działalność na terenie Wspólnoty oraz odpowiada za zgodność „nawozu WE” z przepisami niniejszego rozporządzenia.

Artykuł 5

Swobodny obrót

1. Bez uszczerbku dla art. 15 i innego prawodawstwa wspólnotowego, Państwa Członkowskie nie mogą, na podstawie składu, oznakowania, etykietowania lub pakowania, czy innych wymagań zawartych w niniejszym rozporządzeniu, zakazywać, ograniczać lub utrudniać wprowadzania do obrotu nawozów z oznakowaniem „nawóz WE”, które spełniają przepisy niniejszego rozporządzenia.

2. Nawozy z oznakowaniem „nawóz WE” zgodnie z niniejszym rozporządzeniem mają zapewniony swobodny obrót we Wspólnocie.

Artykuł 6

Deklaracje obowiązkowe

1. W celu spełnienia wymogów art. 9, Państwa Członkowskie mogą zalecić, aby w nawozach wprowadzanych w nich do obrotu, zawartości azotu, fosforu i potasu wyrażane były w następujący sposób:

a) azot wyłącznie w formie pierwiastkowej (N); i albo

b) fosfor i potas jedynie w formie pierwiastkowej (P, K); lub

▼B

c) fosfor i potas tylko w formie tlenkowej (P_2O_5, K_2O); lub

d) fosfor i potas jednocześnie w formach pierwiastkowej i tlenkowej.

W przypadku gdy Państwa Członkowskie zdecydują się, aby zawartość fosforu i potasu była wyrażana w formie pierwiastkowej, to wszelkie odniesienia w załącznikach do formy tlenkowej należy interpretować jako odnoszące się do formy pierwiastkowej, a wartości liczbowe przeliczać przy zastosowaniu następujących współczynników:

a) fosfor (P) = pięciotlenek fosforu (P_2O_5) × 0,436;

b) potas (K) = tlenek potasu (K_2O) × 0,830.

2. Państwa Członkowskie mogą zalecić, aby w nawozach wprowadzanych do obrotu, zawartości wapnia, magnezu, sodu i siarki w nawozach z drugorzędnymi składnikami pokarmowymi oraz, o ile spełnione są postanowienia art. 17, w nawozach z podstawowymi składnikami pokarmowymi wyrażane były w następujący sposób:

a) w formie tlenkowej (CaO, MgO, Na_2O, SO_3); lub

b) w formie pierwiastkowej (Ca, Mg, Na, S); lub

c) w obu tych formach.

Do przeliczania zawartości tlenku wapnia, tlenku magnezu, tlenku sodu i trójtlenku siarki, na zawartości wapnia, magnezu, sodu i siarki używać należy następujących współczynników:

a) wapń (Ca) = tlenek wapnia (CaO) × 0,715;

b) magnez (Mg) = tlenek magnezu (MgO) × 0,603;

c) sód (Na) = tlenek sodu (Na_2O) × 0,742;

d) siarka (S) = trójtlenek siarki (SO_3) × 0,400.

Dla obliczonej zawartości tlenku lub pierwiastka, deklarowaną wartość zaokrągla się do jednego miejsca po przecinku.

3. Państwa Członkowskie nie mogą przeszkadzać we wprowadzaniu do obrotu „nawozów WE” etykietowanych w obu formach opisanych w ust. 1 i 2.

4. Zawartość jednego lub więcej mikroskładników pokarmowych, boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu lub cynku, w „nawozach WE” należących do typów nawozów wymienionych w sekcjach A, B, C i D załącznika I deklaruje się, gdy spełnione są następujące warunki:

a) mikroskładniki pokarmowe dodano co najmniej w ilościach minimalnych określonych w sekcjach E.2.2 i E.2.3 załącznika I;

b) „nawóz WE” nadal spełnia wymagania sekcji A, B, C i D załącznika I.

5. Jeśli mikroskładniki pokarmowe są normalnymi składnikami surowców przeznaczonych do dostarczania podstawowych (N, P, K) i drugorzędnych (Ca, Mg, Na, S) składników pokarmowych, można je zadeklarować, pod warunkiem,że te mikroskładniki pokarmowe obecne są co najmniej w ilościach minimalnych określonych w sekcjach E.2.2 i E.2.3 załącznika I.

6. Zawartość mikroskładników pokarmowych deklaruje w następujący sposób:

a) dla nawozów należących do typów wymienionych w sekcji E.1 załącznika I, zgodnie z wymaganiami podanymi w kolumnie 6 tej sekcji;

b) dla mieszanek nawozów, o których mowa w lit. a) zawierających co najmniej dwa mikroskładniki pokarmowe i spełniających wymagania sekcji E.2.1 załącznika I i dla nawozów należących do typów

▼B

nawozów wymienionych w sekcjach A, B, C i D załącznika I, przez wskazanie:

i) zawartości całkowitej, wyrażonej jako procent masy nawozu,

ii) zawartości rozpuszczalnej w wodzie, wyrażonej jako procent masy nawozu, jeśli zawartość rozpuszczalna stanowi co najmniej połowę zawartości całkowitej.

Jeśli mikroskładnik pokarmowy jest całkowicie rozpuszczalny w wodzie, deklaruje się jedynie zawartość rozpuszczalną w wodzie.

Jeśli mikroskładnik pokarmowy jest związany chemicznie ze związkiem organicznym, zawartość mikroskładnika pokarmowego obecnego w nawozie podaje się bezpośrednio po zawartości rozpuszczalnej w wodzie, jako procent masy produktu, a przed terminem „schelatowany przez" lub „skompleksowany przez", z nazwą związku organicznego zgodnie z zapisem w sekcji E.3 załącznika I. Nazwę związku organicznego można zastąpić jego symbolem.

Artykuł 7

Identyfikacja

1. Producent zaopatruje nawozy WE w oznakowania identyfikacyjne wymienione w art. 9.

2. Jeśli nawozy są pakowane, oznakowania identyfikacyjne umieszcza się na opakowaniach lub doczepionych etykietach. Jeśli nawozy są luzem, oznakowania te umieszcza się na dokumentach towarzyszących.

Artykuł 8

Możliwość śledzenia

Bez uszczerbku dla art. 26 ust. 3, w celu zapewnienia możliwości śledzenia „nawozów WE", producent prowadzi rejestry pochodzenia nawozów. Rejestry te udostępnia się inspekcji Państw Członkowskich tak długo, jak długo nawóz jest w obrocie i jeszcze przez okres 2 lat po wstrzymaniu dostaw przez producenta.

Artykuł 9

Oznakowania

1. Bez uszczerbku dla innych przepisów wspólnotowych, opakowania, etykiety i dokumenty towarzyszące, o których mowa w art. 7, noszą następujące oznakowania:

a) identyfikacja obowiązkowa:

— słowa „NAWÓZ WE" napisane wielkimi literami;

— określenie typu nawozu, o ile istnieje, zgodnie z załącznikiem 1;

— dla nawozów mieszanych, oznakowanie „mieszanka" po określeniu typu;

— oznakowania dodatkowe określone w art. 19, 21 lub 23;

— składniki pokarmowe wyraża się zarówno słownie, jak i odpowiednimi symbolami chemicznymi, np. azot (N), fosfor (P), pięciotlenek fosforu (P_2O_5), potas (K), tlenek potasu (K_2O), wapń (Ca), tlenek wapnia (CaO), magnez (Mg), tlenek magnezu (MgO), sód (Na), tlenek sodu (Na_2O), siarka (S), trójtlenek siarki (SO_3), bor (B), miedź (Cu), kobalt (Co), żelazo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), cynk (Zn);

— jeśli nawóz zawiera mikroskładniki pokarmowe, które w całości lub w części są chemicznie związane ze związkiem organicznym,

▼B

po nazwie mikroskładnika pokarmowego dodaje się następujące określenia:

i) „schelatowany przez …” (nazwa lub skrót czynnika chelatującego jak określono w sekcji E.3.1 załącznika I),

ii) „skompleksowany przez …” (nazwa czynnika kompleksującego jak podano w sekcji E.3.2 załącznika I),

— mikroskładniki pokarmowe zawarte w nawozie, wymienione w porządku alfabetycznym ich symboli chemicznych: B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn;

— dla produktów wymienionych w sekcjach E.1 i E.2 załącznika I, dokładne instrukcje stosowania;

— ilości nawozów płynnych w przeliczeniu na masę. Podanie ilości nawozów płynnych jako objętości lub jako masy w odniesieniu do objętości (kilogramy na hektolitr lub gramy na litr) jest dobrowolne;

— masa netto lub brutto i, ewentualnie, objętość dla nawozów płynnych. Jeśli podana jest masa brutto, należy podać także masę tary;

— nazwa lub znak fabryczny oraz adres producenta.

b) identyfikacja dobrowolna:

— zgodnie z załącznikiem I;

— instrukcje przechowywania i transportu, a dla nawozów niewymienionych w załączniku I, sekcje E.1 i E.2, dokładne instrukcje stosowania;

— wskazówki odnośnie dawek i warunków stosowania odpowiednich dla gleb i warunków uprawy, w których nawóz jest stosowany;

— znak producenta i handlowy opis produktu.

Oznakowania, o których mowa w lit. b), nie mogą być sprzeczne z oznakowaniami, o których mowa w lit. a) i muszą być od nich wyraźnie oddzielone.

2. Wszystkie oznakowania, o których mowa w ust. 1, muszą być wyraźnie oddzielone od innych informacji na opakowaniach, etykietach i dokumentach towarzyszących.

3. Nawozy płynne można wprowadzać do obrotu jedynie wtedy, gdy producent dostarczy odpowiednie instrukcje dodatkowe obejmujące w szczególności temperaturę przechowywania oraz sposoby zapobiegania wypadkom podczas przechowywania.

4. Szczegółowe zasady stosowania niniejszego artykułu zostaną przyjęte na mocy procedury określonej w art. 32 ust. 2.

Artykuł 10

Etykietowanie

1. Etykiety lub oznakowania wydrukowane na opakowaniu i zawierające informacje szczegółowe wzmiankowane w art. 9 muszą być umieszczone w miejscu widocznym. Etykiety muszą być przymocowane do opakowania lub do dowolnego systemu używanego do jego zamykania. Jeśli system ten obejmuje opieczętowanie, pieczęć musi zawierać nazwisko lub znak pakowacza.

2. Oznakowania, o których mowa w ust. 1, muszą być i pozostawać nieusuwalne oraz wyraźnie czytelne.

3. W przypadkach nawozów luzem, o których mowa w drugim zdaniu art. 7 ust. 2, kopie dokumentów zawierających oznakowania

▼B

identyfikacyjne muszą towarzyszyć towarom oraz być dostępne dla celów kontroli.

Artykuł 11

Języki

Etykieta, oznakowania na opakowaniu oraz dokumentach towarzyszących muszą być podane co najmniej w języku lub językach narodowych Państwa Członkowskiego, w którym nawóz WE jest w obrocie.

Artykuł 12

Pakowanie

W przypadku pakowanych nawozów WE, opakowanie musi być zamknięte w taki sposób lub za pomocą takiego urządzenia, aby przy otwieraniu zamknięcie, opieczętowanie zamknięcia lub samo opakowanie ulegało nieodwracalnemu zniszczeniu. Można stosować worki wentylowe.

Artykuł 13

Tolerancje

1. Zawartość składników pokarmowych w nawozach WE musi być zgodna z wartościami tolerancji ustalonymi w załączniku II, przewidzianymi w celu dopuszczenia odchyleń podczas produkcji, pobierania próbek i analizy.

2. Producent nie powinien systematycznie wykorzystywać wartości tolerancji podanych w załączniku II.

3. Niedozwolone jest stosowanie tolerancji w odniesieniu do zawartości minimalnych i maksymalnych określonych w załączniku I.

Artykuł 14

Wymagania w stosunku do nawozów

Dany typ nawozu można umieścić w załączniku I jedynie wtedy, gdy:

a) dostarcza w efektywny sposób składników pokarmowych;

b) zapewnione są odpowiednie metody pobierania próbek, analizy, oraz, o ile jest to wymagane, testowania;

c) w normalnych warunkach stosowania nie wywiera szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi, zwierząt lub roślin albo na środowisko.

Artykuł 15

Klauzula ochronna

1. Jeżeli Państwo Członkowskie ma uzasadnione podstawy, by sądzić, że dany nawóz WE, mimo spełniania wymogów niniejszego rozporządzenia, stanowi zagrożenie dla bezpieczeństwa lub zdrowia ludzi, zwierząt lub roślin albo stanowi zagrożenie dla środowiska, może ono czasowo zabronić wprowadzania tego nawozu do obrotu na swoim terytorium albo uzależnić je od określonych warunków. Powinno niezwłocznie powiadomić o tym inne Państwa Członkowskie oraz Komisję, podając powody swojej decyzji.

2. Komisja podejmie decyzję w tej sprawie w ciągu 90 dni po otrzymaniu tej informacji, zgodnie z procedurą określoną w art. 32 ust. 2.

3. Przepisy niniejszego rozporządzenia nie wykluczają podjęcia przez Komisję lub Państwo Członkowskie działań uzasadnionych względami

▼B

bezpieczeństwa publicznego w celu zakazania, ograniczenia lub wstrzymania wprowadzenia do obrotu nawozów WE.

TYTUŁ II

PRZEPISY DLA OKREŚLONYCH TYPÓW NAWOZÓW

ROZDZIAŁ I

Nawozy nieorganiczne z podstawowymi składnikami pokarmowymi

Artykuł 16

Zakres

Niniejszy rozdział stosuje się do nawozów nieorganicznych z podstawowymi składnikami pokarmowymi, stałych lub płynnych, prostych lub wieloskładnikowych, w tym nawozów z drugorzędnymi składnikami pokarmowymi i/lub mikroskładnikami pokarmowymi, o minimalnej zawartości składników pokarmowych podanej w sekcjach A, B, C, E.2.2 lub E.2.3 załącznika I.

Artykuł 17

Deklarowanie drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach z podstawowymi składnikami pokarmowymi

Zawartość wapnia, magnezu, sodu i siarki można zadeklarować jako zawartość drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach WE należących do typów wymienionych w sekcjach A, B i C załącznika I, pod warunkiem, że pierwiastki te występują co najmniej w następujących ilościach minimalnych:

a) 2 % tlenku wapnia (CaO), tj. 1,4 % Ca;

b) 2 % tlenku magnezu (MgO), tj. 1,2 % Mg;

c) 3 % tlenku sodu (Na_2O), tj. 2,2 % Na;

d) 5 % trójtlenku siarki (SO_3), tj. 2 % S.

W takim przypadku określenie typu należy uzupełnić o oznakowania dodatkowe określone w art. 19 ust. 2 lit. ii).

Artykuł 18

Wapń, magnez, sód i siarka

1. Deklarację zawartości magnezu, sodu i siarki w nawozach wymienionych w sekcjach A, B, i C załącznika I wyrażać można w jeden z następujących sposobów:

a) zawartość całkowita, wyrażona jako procent masy nawozu;

b) zawartość całkowita oraz zawartość rozpuszczalna w wodzie, wyrażone jako procent masy nawozu, jeśli zawartość rozpuszczalna stanowi co najmniej jedną czwartą zawartości całkowitej;

c) jeśli składnik pokarmowy jest całkowicie rozpuszczalny w wodzie, deklaruje się jedynie zawartość rozpuszczalną w wodzie jako procent masy.

2. O ile załącznik I nie stanowi inaczej, deklarację zawartości wapnia sporządza się tylko wtedy, gdy jest on rozpuszczalny w wodzie, i podaje jako procent masy nawozu.

▼B

Artykuł 19

Identyfikacja

1. Oprócz obowiązkowych oznakowań identyfikacyjnych, o których mowa w art. 9 ust. 1 lit. a), podaje się oznakowania określone w ust. 2, 3, 4, 5 i 6 niniejszego artykułu.

2. Po określeniu typu nawozu wieloskładnikowego podaje się następujące informacje:

i) symbole chemiczne deklarowanych drugorzędnych składników pokarmowych, w nawiasie i po symbolach podstawowych składników pokarmowych;

ii) liczby wskazujące zawartość podstawowych składników pokarmowych. Deklarowaną zawartość drugorzędnych składników pokarmowych podaje się w nawiasie po zawartości podstawowych składników pokarmowych.

3. Po określeniu typu nawozu występują jedynie liczby wskazujące zawartość podstawowych i drugorzędnych składników pokarmowych.

4. Jeśli deklaruje się mikroskładniki pokarmowe, podaje się słowa „z mikroskładnikami pokarmowymi" lub słowo „z", po czym podaje się nazwę lub nazwy i symbole chemiczne obecnych mikroskładników pokarmowych.

5. Deklarowaną zawartość podstawowych i drugorzędnych składników pokarmowych wyraża się jako procent masy, w liczbach całkowitych lub, w razie potrzeby, o ile istnieje odpowiednia metoda analizy, z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

W nawozach zawierających więcej niż jeden deklarowany składnik pokarmowy, dla podstawowych składników pokarmowych obowiązuje kolejność: N, P_2O_5 i/lub P, K_2O i/lub K, a dla drugorzędnych składników pokarmowych: CaO i/lub Ca, MgO i/lub Mg, Na_2O i/lub Na, SO_3 i/lub S.

Deklarowana zawartość mikroskładników pokarmowych obejmuje nazwę i symbol każdego mikroskładnika, wskazując procent masy zgodnie z sekcjami E.2.2 i E.2.3 załącznika I i zgodnie z rozpuszczalnością.

6. Formy i rozpuszczalność składników pokarmowych wyraża się również jako procent masy nawozu, z wyjątkiem przypadków, w których załącznik I wyraźnie stanowi, że zawartość tę określa się inaczej.

Liczbę miejsc po przecinku ogranicza się do jednego, z wyjątkiem mikroskładników pokarmowych, dla których liczbę miejsc po przecinku podaje się zgodnie z sekcjami E.2.2 i E.2.3 załącznika I.

ROZDZIAŁ II

Nawozy nieorganiczne z drugorzędnymi składnikami pokarmowymi

Artykuł 20

Zakres

Niniejszy rozdział stosuje się do nawozów nieorganicznych z drugorzędnymi składnikami pokarmowymi, stałych lub płynnych, w tym zawierających mikroskładniki pokarmowe, o minimalnej zawartości składników pokarmowych określonej w sekcjach D, E.2.2 i E.2.3 załącznika I.

▼B

Artykuł 21

Identyfikacja

1. Oprócz obowiązkowych oznakowań identyfikacyjnych, o których mowa w art. 9 ust. 1 lit. a), podaje się oznakowania wymienione w ust. 2, 3, 4 i 5 niniejszego artykułu.

2. Jeśli deklaruje się mikroskładniki pokarmowe, podaje się słowa „z mikroskładnikami pokarmowymi" lub słowo „z", po czym nazwę lub nazwy i symbole chemiczne obecnych mikroskładników pokarmowych.

3. Deklarowaną zawartość drugorzędnych składników pokarmowych podaje się jako procent masy, w liczbach całkowitych albo, w razie potrzeby, gdy istnieje odpowiednia metoda analizy, z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

Jeśli obecny jest więcej niż jeden drugorzędny składnik pokarmowy, kolejność jest następująca:

CaO i/lub Ca, MgO i/lub Mg, Na_2O i/lub Na, SO_3 i/lub S.

Deklarowana zawartość mikroskładników pokarmowych obejmuje nazwę i symbol każdego mikroskładnika, podając procent masy, zgodnie z sekcjami E.2.2 i E.2.3 załącznika I oraz zgodnie z rozpuszczalnością.

4. Formy i rozpuszczalność składników pokarmowych wyraża się także jako procent masy nawozu, z wyjątkiem przypadków, w których załącznik I wyraźnie stanowi, że zawartość tę wyraża się inaczej.

Liczbę miejsc po przecinku ogranicza się do jednego, z wyjątkiem mikroskładników pokarmowych, dla których musi ona być zgodna z sekcjami E.2.2 i E.2.3 załącznika I.

5. O ile załącznik I nie stanowi inaczej, deklarację zawartości wapnia umieszcza się tylko wtedy, gdy jest on rozpuszczalny w wodzie, i wyraża ją jako procent masy nawozu.

ROZDZIAŁ III

Nawozy nieorganiczne z mikroskładnikami pokarmowymi

Artykuł 22

Zakres

Niniejszy rozdział stosuje się do nawozów nieorganicznych z mikroskładnikami pokarmowymi, stałych lub płynnych, o minimalnej zawartości składników pokarmowych określonej w sekcjach E.1 i E.2.1 załącznika I.

Artykuł 23

Identyfikacja

1. Oprócz obowiązkowych oznakowań identyfikacyjnych, o których mowa w art. 9 ust. 1 lit. a), podaje się oznakowania określone w ust. 2, 3, 4 i 5 niniejszego artykułu.

2. Jeśli nawóz zawiera więcej niż jeden mikroskładnik pokarmowy, podaje się określenie typu „mieszanina mikroskładników pokarmowych", a następnie nazwy obecnych mikroelementów i ich symbole chemiczne.

3. Dla nawozów zawierających tylko jeden mikroskładnik pokarmowy (sekcja E.1 załącznika I) deklarowaną zawartość mikroskładników podaje się jako procent masy, w liczbach całkowitych lub, w razie potrzeby, z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

▼B

4. Formy i rozpuszczalność mikroskładników pokarmowych wyraża się jako procent masy nawozu, z wyjątkiem przypadków, w których załącznik I wyraźnie stanowi, że zawartość tę wyraża się inaczej.

Liczbę miejsc po przecinku dla mikroskładników pokarmowych podaje się zgodnie z sekcją E.2.1 załącznika I.

5. Poniżej deklaracji obowiązkowych lub dobrowolnych, na etykiecie oraz w dokumentach towarzyszących, w odniesieniu do produktów występujących w sekcjach E.1 i E.2.1 załącznika I, podaje się następujące informacje:

„Stosować wyłącznie w uzasadnionej potrzebie. Nie przekraczać zalecanych dawek.”.

Artykuł 24

Pakowanie

Nawozy WE objęte przepisami niniejszego rozdziału muszą być opakowane.

ROZDZIAŁ IV

Nawozy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu

Artykuł 25

Zakres

Do celów niniejszego rozdziału, nawozy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu, proste lub wieloskładnikowe, są produktami zawierającymi azotan amonu, wytworzonymi do celów nawozowych i zawierającymi więcej niż 28 % masowych azotu w przeliczeniu na azotan amonu.

Ten typ nawozu może zawierać substancje nieorganiczne lub obojętne.

Substancje stosowane w produkcji tego typu nawozu nie mogą zwiększać jego wrażliwości na wysoką temperaturę lub tendencji do detonacji.

Artykuł 26

Środki bezpieczeństwa i kontroli

1. Producent gwarantuje, że nawozy proste o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu są zgodne z przepisami sekcji I załącznika III.

2. Kontrolę, analizę i testy w ramach urzędowej kontroli nawozów prostych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu, przewidziane w niniejszym rozdziale, przeprowadza się zgodnie z metodami opisanymi w sekcji 3 załącznika III.

3. W celu zapewnienia możliwość prześledzenia historii nawozów WE o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu, wprowadzanych do obrotu, producent prowadzi rejestry nazw i adresów miejsc oraz podmiotów gospodarczych w tych miejscach, w których wyprodukowano nawóz i jego podstawowe komponenty. Rejestry te mają być dostępne dla celów kontroli przez Państwa Członkowskie tak długo, jak długo dany nawóz jest dostarczany na rynek, a następnie jeszcze przez okres 2 lat po zaprzestaniu dostaw przez producenta.

▼B

Artykuł 27

Test odporności na detonację

Bez uszczerbku dla środków, o których mowa w art. 26, producent gwarantuje, że każdy typ nawozu WE o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu wprowadzony do obrotu przeszedł pomyślnie test odporności na detonację opisany w sekcjach 2, 3 (metoda 1, pkt 3) i 4 załącznika III niniejszego rozporządzenia. Test ten przeprowadza jedno z zatwierdzonych laboratoriów, o których mowa w art. 30 ust. 1 lub 33 ust. 1. Producenci przedstawiają wyniki testu właściwym władzom danego Państwa Członkowskiego co najmniej 5 dni przed wprowadzeniem nawozu do obrotu lub co najmniej 5 dni przed dotarciem tego nawozu do granic Wspólnoty Europejskiej w przypadku importu. Później producent w dalszym ciągu gwarantuje, że wszystkie dostawy nawozu wprowadzanego do obrotu są zdolne do pomyślnego przejścia wymienionego powyżej testu.

Artykuł 28

Pakowanie

Nawozy o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu są udostępniane użytkownikowi końcowemu wyłącznie w postaci opakowanej.

TYTUŁ III

OCENA ZGODNOŚCI NAWOZÓW

Artykuł 29

Środki kontroli

1. Państwa Członkowskie mogą poddawać nawozy z oznakowaniem „nawóz WE” urzędowym środkom kontroli w celu zweryfikowania, czy są one zgodne z niniejszym rozporządzeniem.

Państwa Członkowskie mogą nakładać opłaty nieprzekraczające kosztu badań, wymaganych do takich działań kontrolnych, ale nie zobowiązuje to producentów do powtarzania badań lub do płacenia za powtarzane badania w przypadkach, gdy pierwsze badanie zostało wykonane przez laboratorium spełniające warunki art. 30 i jeśli badanie to wykazało zgodność danego nawozu z niniejszym rozporządzeniem.

2. Państwa Członkowskie zapewniają, że pobieranie próbek i analiza dla celów urzędowej kontroli nawozów WE należących do typu nawozów wymienionych w załączniku I są przeprowadzane zgodnie z metodami opisanymi w załącznikach III i IV.

3. Zgodność z niniejszym rozporządzeniem pod względem zgodności z typami nawozów i zgodności z deklarowaną zawartością składników pokarmowych i/lub z deklarowaną zawartością, wyrażoną jako formy i rozpuszczalności takich składników, można zweryfikować podczas urzędowej kontroli tylko za pomocą metod pobrania próbek i analizy ustanowionych zgodnie z załącznikami III i IV oraz z uwzględnieniem tolerancji określonych w załączniku II.

4. Dostosowanie i modyfikacja metod pomiarów, pobierania próbek i analizy przebiegają zgodnie z procedurą, o której mowa w art. 32 ust. 2, z zastosowaniem, tam gdzie jest to możliwe, Norm Europejskich. Tę samą procedurę stosuje się do przyjęcia przepisów wykonawczych niezbędnych do sprecyzowania środków kontroli przewidzianych w niniejszym artykule i w art. 8, 26 i 27 niniejszego rozporządzenia. Przepisy takie obejmą w szczególności zagadnienia częstotliwości, z jaką mają być powtarzane badania, jak również środki mające na celu zapewnienie, że nawóz wprowadzony do obrotu jest identyczny z nawozem przebadanym.

▼B

Artykuł 30

Laboratoria

1. Państwa Członkowskie zgłoszą Komisji listę tych zatwierdzonych laboratoriów na swoich terytoriach, które są właściwe do świadczenia usług wymaganych dla kontroli zgodności nawozów WE z wymaganiami niniejszego rozporządzenia. Takie laboratoria muszą spełniać normy wymienione w sekcji B załącznika V. Takiego zgłoszenia należy dokonać do 11 czerwca 2004 r. oraz przy każdej następnej zmianie.

2. Komisja opublikuje listę zatwierdzonych laboratoriów w *Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej*.

3. Jeśli Państwo Członkowskie ma uzasadnione podstawy, by sądzić, iż zatwierdzone laboratorium nie spełnia norm, o których mowa w ust. 1, poruszy to zagadnienie w komitecie, o którym mowa w art. 32. Jeżeli komitet zgodzi się z tym, że laboratorium to nie spełnia norm, Komisja usunie jego nazwę z listy, o której mowa w ust. 2.

4. Komisja podejmuje decyzję w tej sprawie w ciągu 90 dni po otrzymaniu informacji zgodnie z procedurą, o której mowa w art. 32 ust. 2.

5. Komisja opublikuje zmienioną listę w *Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej*.

TYTUŁ IV

PRZEPISY KOŃCOWE

ROZDZIAŁ I

Dostosowanie załączników

Artykuł 31

Nowe nawozy WE

1. Umieszczenie nowego typu nawozu w załączniku I niniejszego rozporządzenia przyjmuje się zgodnie z procedurą, o której mowa w art. 32 ust. 2.

2. Producent lub jego przedstawiciel, który pragnie zaproponować umieszczenie w załączniku I nowego typu nawozu i od którego wymaga się skompletowania w tym celu dokumentacji technicznej, robi to biorąc pod uwagę dokumenty techniczne, o których mowa w sekcji A załącznika V.

3. Zmiany wymagane w celu dostosowania załączników do postępu technicznego przyjmuje się zgodnie z procedurą, o której mowa w art. 32 ust. 2.

Artykuł 32

Procedura komitetu

1. Komisję wspomaga komitet.

2. Jeśli robi się odniesienie do niniejszego ustępu, zastosowanie mają art. 5 i 7 decyzji 1999/468/WE, uwzględniające przepisy art. 8 tej decyzji.

Okres ustanowiony w art. 5 ust. 6 decyzji 1999/468/WE zostaje ustalony na 3 miesiące.

3. Komitet przyjmuje swój regulamin wewnętrzny.

▼B

ROZDZIAŁ II

Przepisy przejściowe

Artykuł 33

Właściwe laboratoria

1. Bez uszczerbku dla przepisów art. 30 ust. 1, Państwa Członkowskie mogą w okresie przejściowym do 11 grudnia 2007 r. kontynuować stosowanie przepisów krajowych w zakresie akredytacji laboratoriów właściwych do świadczenia usług niezbędnych dla sprawdzania zgodności nawozów WE z wymaganiami niniejszego rozporządzenia.

2. Państwa Członkowskie zgłaszają listę tych laboratoriów Komisji, podając szczegóły swoich systemów akredytacji. Zgłoszenia tej listy należy dokonać do 11 czerwca 2004 r. oraz przy każdej następnej zmianie.

Artykuł 34

Pakowanie i etykietowanie

Z zastrzeżeniem art. 35 ust. 1, oznakowania, opakowania, etykiety i dokumenty towarzyszące nawozom WE, przewidziane przez wcześniejsze dyrektywy, można nadal stosować do 11 czerwca 2005 r.

ROZDZIAŁ III

Przepisy końcowe

Artykuł 35

Uchylone dyrektywy

1. Dyrektywy 76/116/EWG, 77/535/EWG, 80/876/EWG oraz 87/94/EWG tracą moc.

2. Odniesienia do uchylonych dyrektyw traktuje się jako odniesienia do niniejszego rozporządzenia. W szczególności, odstępstwa od art. 7 dyrektywy 76/116/EWG, które zostały uznane przez Komisję na mocy art. 95 ust. 6 Traktatu, traktuje się jako odstępstwa od art. 5 niniejszego rozporządzenia i jako dalej obowiązujące nie naruszając wejścia w życie niniejszego rozporządzenia. Do czasu określenia kar na mocy art. 36, Państwa Członkowskie mogą kontynuować stosowanie kar za naruszanie krajowych przepisów wykonujących dyrektywy wymienione w ust. 1.

Artykuł 36

Kary

Państwa Członkowskie ustanawiają przepisy dotyczące kar stosowanych w przypadku naruszenia przepisów niniejszego rozporządzenia i podejmują kroki konieczne dla zapewnienia, że są one wykonywane. Przewidziane kary muszą być skuteczne, proporcjonalne i odstraszające.

Artykuł 37

Przepisy krajowe

Państwa Członkowskie zgłaszają Komisji do 11 czerwca 2005 r. wszelkie krajowe przepisy przyjęte zgodnie z art. 6 ust. 1, 6 ust. 2, 29 ust. 1 oraz 36 niniejszego rozporządzenia i niezwłocznie zgłaszają Komisji wszelkie zmiany ich dotyczące.

▼B

Artykuł 38

Wejście w życie

Niniejsze rozporządzenie wchodzi w życie dwudziestego dnia po jego opublikowaniu w *Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej*, z wyjątkiem art. 8 i 26 ust. 3, które wejdą w życie 11 czerwca 2005 r.

Niniejsze rozporządzenie wiąże w całości i jest bezpośrednio stosowane we wszystkich Państwach Członkowskich.

▼B

SPIS TREŚCI

ZAŁĄCZNIK I – **Wykaz typów nawozów WE**

A. Nawozy nieorganiczne proste zawierające podstawowe składniki pokarmowe

A.1. Nawozy azotowe

A.2. Nawozy fosforowe

A.3. Nawozy potasowe

B. Wieloskładnikowe nawozy nieorganiczne zawierające podstawowe składniki pokarmowe

B.1. Nawozy NPK

B.2. Nawozy NP

B.3. Nawozy NK

B.4. Nawozy PK

C. Nawozy nieorganiczne płynne

C.1. Nawozy płynne jednoskładnikowe

C.2. Nawozy płynne wieloskładnikowe

D. Nawozy zawierające drugorzędne składniki pokarmowe

E. Nawozy nieorganiczne zawierające mikroskładniki pokarmowe

E.1. Nawozy zawierające tylko jeden mikroskładnik pokarmowy

E.1.1. Bor

E.1.2. Kobalt

E.1.3. Miedź

E.1.4. Żelazo

E.1.5. Mangan

E.1.6. Molibden

E.1.7. Cynk

E.2. Minimalna zawartość mikroskładników pokarmowych, % (m/m) nawozu

E.3. Lista zatwierdzonych organicznych czynników chelatujących i kompleksujących

ZAŁĄCZNIK II – **Tolerancje**

1. Tolerancja dla nawozów prostych zawierających podstawowe składniki pokarmowe wyrażana jest jako wartość bezwzględna, w procentach obliczonych masowo, w przeliczeniu na: N, P_2O_5, K_2O, MgO, Cl

2. Wieloskładnikowe nawozy nieorganiczne zawierające podstawowe składniki pokarmowe

3. Składniki drugorzędne w nawozach

4. Mikroskładniki pokarmowe w nawozach

ZAŁĄCZNIK III – **Wymagania techniczne dla nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu**

1. Właściwości i ich wartości graniczne dla nawozów prostych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu

2. Opis testu odporności na detonację w odniesieniu do nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu

3. Metody sprawdzania zgodności z wartościami granicznymi podanymi w załącznikach III-1 i III-2

4. Oznaczenie odporności na detonację

ZAŁĄCZNIK IV – **Pobieranie próbek i metody analiz**

A. Metoda pobierania próbek do kontroli nawozów

1. Cel i zakres

▼B

2. Próbkobiorcy

3. Definicje

4. Przyrządy

5. Wymagania ilościowe

6. Pobieranie, przygotowanie i pakowanie próbek

7. Pakowanie próbek końcowych

8. Protokół pobierania próbek

9. Przeznaczenie próbek

B. Metody analiz nawozów

Uwagi ogólne

Postanowienia ogólne dotyczące metod analizowania nawozów

Metoda 1	Przygotowanie próbki do badań
Metody 2	Azot
Metoda 2.1.	Oznaczanie azotu amonowego
Metoda 2.2.	Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego
Metoda 2.2.1.	Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Ulacha
Metoda 2.2.2.	Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Arnda
Metoda 2.2.3.	Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Devarda
Metody 2.3.	Oznaczanie azotu całkowitego
Metoda 2.3.1.	Oznaczanie azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia w nieobecności azotanów
Metoda 2.3.2.	Oznaczanie azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia zawierającym azotany
Metoda 2.3.3.	Oznaczanie azotu całkowitego w moczniku
Metoda 2.4.	Oznaczanie azotu cyjanamidowego
Metoda 2.5.	Spektrofotometryczne oznaczanie biuretu w moczniku
Metody 2.6.	Oznaczanie różnych postaci azotu w tej samej próbce
Metoda 2.6.1.	Oznaczanie różnych postaci azotu w tej samej próbce nawozów zawierających azot: azotanowy, amonowy, amidowy i cyjanamidowi
Metoda 2.6.2.	Oznaczanie różnych postaci azotu w nawozach zawierających azot wyłącznie w postaci azotanowej, amonowej i amidowej
Metody 3	Fosfor
Metody 3.1.	Metody ekstrakcji
Metoda 3.1.1.	Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w kwasach mineralnych
Metoda 3.1.2.	Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w kwasie mrówkowym 2 % (20 g/l)
Metoda 3.1.3.	Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym 2 % (20 g/l)
Metoda 3.1.4.	Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w obojętnym cytrynianie amonu
Metody 3.1.5.	Ekstrakcja fosforu alkalicznym roztworem cytrynianu amonu
Metoda 3.1.5.1.	Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w roztworze według Petermanna w temperaturze 65 °C
Metoda 3.1.5.2.	Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w roztworze według Petermanna, w temperaturze otoczenia
Metoda 3.1.5.3.	Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Julie
Metoda 3.1.6.	Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w wodzie

▼B

Metoda 3.2.	Oznaczanie wyekstrahowanego fosforu
Metody 4	Potas
Metoda 4.1.	Oznaczanie potasu rozpuszczalnego w wodzie
Metoda 5	
Metody 6	Chlor
Metoda 6.1.	Oznaczanie zawartości chlorków pod nieobecność substancji organicznej
Metody 7	Stopień rozdrobnienia
Metoda 7.1.	Oznaczanie stopnia rozdrobnienia (metodą na sucho)
Metoda 7.2.	Oznaczanie stopnia rozdrobnienia fosforytów miękkich
Metody 8	Drugorzędne składniki pokarmowe
Metoda 8.1.	Ekstrakcja całkowitej zawartości wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów
Metoda 8.2.	Ekstrakcja siarki całkowitej obecnej w różnych postaciach
Metoda 8.3.	Ekstrakcja rozpuszczalnego w wodzie wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów
Metoda 8.4.	Ekstrakcja siarki rozpuszczalnej w wodzie, występującej w różnych postaciach
Metoda 8.5.	Ekstrakcja i oznaczanie zawartości siarki elementarnej
Metoda 8.6.	Manganometryczne oznaczanie wyekstrahowanego wapnia wytrąconego w postaci szczawianu
Metoda 8.7.	Oznaczanie zawartości magnezu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej
Metoda 8.8.	Oznaczanie magnezu metodą kompleksometryczną
Metoda 8.9.	Oznaczanie zawartości siarczanów
Metoda 8.10.	Oznaczanie zawartości wyekstrahowanego sodu
Metody 9	Mikroskładniki pokarmowe o zawartości mniejszej lub równej 10 %
Metoda 9.1.	Ekstrakcja całkowitej zawartości mikroskładników pokarmowych
Metoda 9.2.	Ekstrakcja mikroskładników pokarmowych rozpuszczalnych w wodzie
Metoda 9.3.	Usuwanie związków organicznych z ekstraktów nawozowych
Metoda 9.4.	Oznaczanie mikroskładników pokarmowych w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (procedura ogólna)
Metoda 9.5.	Oznaczanie boru w ekstraktach z nawozowych metodą spektrofotometryczną z użyciem azometyny-H
Metoda 9.6.	Oznaczanie kobaltu w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej
Metoda 9.7.	Oznaczanie miedzi w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej
Metoda 9.8.	Oznaczanie żelaza w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnejMetoda 9.9.
	Oznaczanie manganu w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej
Metoda 9.10.	Oznaczanie molibdenu w ekstraktach nawozowych metodą spektrofotometryczną z tiocyjanianem amonu
Metoda 9.11.	Oznaczanie cynku w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej
Metody 10	Mikroskładniki pokarmowe o zawartości powyżej 10 %

▼B

Metoda 10.1.	Ekstrakcja całkowitej zawartości mikroskładników pokarmowych
Metoda 10.2.	Ekstrakcja mikroskładników pokarmowych rozpuszczalnych w wodzie
Metoda 10.3.	Usuwanie związków organicznych z ekstraktów nawozowych
Metoda 10.4.	Oznaczanie mikroskładników pokarmowych w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (procedura ogólna)
Metoda 10.5.	Oznaczanie zawartości boru w ekstraktach nawozowych metodą miareczkową
Metoda 10.6.	Oznaczenie kobaltu w ekstraktach nawozowych metodą grawimetryczną z użyciem 1-nitrozo-2-naftolu
Metoda 10.7.	Oznaczanie zawartości miedzi w ekstraktach nawozowych metodą miareczkową
Metoda 10.8.	Oznaczanie żelaza w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej
Metoda 10.9.	Oznaczanie manganu w ekstraktach nawozowych metodą miareczkową
Metoda 10.10.	Oznaczanie zawartości molibdenu w ekstraktach nawozowych metodą grawimetryczną z 8-hydroksychinoliną
Metoda 10.11.	Oznaczanie cynku w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

ZAŁĄCZNIK V

A.	Wykaz dokumentów do uwzględnienia przez producentów lub ich przedstawicieli przy kompletowaniu dokumentacji technicznej dla nowego typu nawozów w celu dodania go do załącznika i niniejszego rozporządzenia
B.	Normy akredytacji dotyczące laboratoriów właściwych do świadczenia usług koniecznych do sprawdzania zgodności nawozów we z wymaganiami niniejszego rozporządzenia i jego załączników

▼B

ZAŁĄCZNIK I

WYKAZ TYPÓW NAWOZÓW WE

A. **Nawozy nieorganiczne proste zawierające podstawowe składniki pokarmowe**

A.1. *Nawozy azotowe*

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych %, (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
1a)	Azotan wapnia (saletra wapniowa)	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składnik główny azotan wapnia, możliwa obecność azotanu amonu	15 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity lub na azot azotanowy i amonowy Zawartość azotu amonowego: najwyżej 1,5 % N		Azot całkowity Dodatkowo może być deklarowany: Azot azotanowy Azot amonowy
1b)	Azotan wapnia i magnezu (saletra wapniowo-magnezowa)	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składniki główne azotan wapnia i azotan magnezu	13 % N Azot w przeliczeniu na azot azotanowy Minimalna zawartość magnezu w formie soli rozpuszczalnych w wodzie w przeliczeniu na tlenek magnezu: 5 % MgO		Azot azotanowy Tlenek magnezu rozpuszczalny w wodzie
1c)	Azotan magnezu	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składnik główny sześciowodny azotan magnezu	10 % N Azot w przeliczeniu na azot azotanowy 14 % MgO Magnez w przeliczeniu na tlenek magnezu rozpuszczalny w wodzie	Jeżeli nawóz jest wprowadzony do obrotu w postaci krystalicznej, można dodać informację „nawóz krystaliczny”	Azot azotanowy Tlenek magnezu rozpuszczalny w wodzie
2a)	Azotan sodu (saletra sodowa)	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składnik główny azotan sodu	15 % N Azot w przeliczeniu na azot azotanowy		Azot azotanowy

▼B

1	2	3	4	5	6
2b)	Saletra chilijska	Produkt otrzymywany ze złóż saletry chilijskiej, zawierający jako składnik główny azotan sodu	15 % N Azot w przeliczeniu na azot azotanowy		Azot azotanowy
3a)	Cyjanamid wapnia	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składnik główny: cyjanamid wapnia, tlenek wapnia, możliwa obecność małych ilości soli amonowych i mocznika	18 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity, w tym co najmniej 75 % deklarowanego azotu w formie cyjanamidu		Azot całkowity
3b)	Cyjanamid wapnia azotowany	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składnik główny: cyjanamid wapnia, tlenek wapnia, możliwa obecność małych ilości soli amonowych i mocznika oraz dodatek azotanów	18 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity, w tym co najmniej 75 % azotu nieazotanowego jest deklarowane w formie cyjanamidu. Zawartość azotu azotanowego: — co najmniej 1 % N — nie więcej niż 3 % N		Azot całkowity Azot azotanowy
▼M5 4	Siarczan amonu	Produkt otrzymany chemicznie zawierający siarczan amonu jako jego główny składnik oraz ewentualnie nie więcej niż 15 % azotanu wapnia (saletry wapniowej).	19,7 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity. Maksymalna zawartość azotu azotanowego 2,2 % N w przypadku dodania azotanu wapnia (saletry wapniowej).	W przypadku wprowadzenia do obrotu w formie mieszanki siarczanu amonu i azotanu wapnia (saletra wapniowa) w oznaczeniu należy dodać „może zawierać do 15 % azotanu wapnia (saletry wapniowej)”.	Azot amonowy. Azot całkowity w przypadku dodania azotanu wapnia (saletry wapniowej).

▼B

1	2	3	4	5	6
5	Azotan amonu lub azotan amonu z wypełniaczem	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składnik główny azotan amonu oraz mogący zawierać wypełniacze, takie jak zmielony wapniak, siarczan wapnia, zmielony dolomit, siarczan magnezu oraz kizeryt	20 % N Azot całkowity w przeliczeniu na sumę azotu azotanowego i azotu amonowego, przy czym zawartość każdej z tych dwóch form stanowi około połowę zawartości azotu całkowitego Patrz: załączniki III.1 i III.2 niniejszego rozporządzenia, jeśli to konieczne	Nazwa „Saletrzak” może być używana wyłącznie w przypadku nawozu zawierającego azotan amonu oraz wypełniacze takie jak węglan wapnia (wapniak) i/lub, węglan magnezu i węglan wapnia (dolomit). Minimalna zawartość tych węglanów w nawozie powinna wynosić 20 % a ich stopień czystości co najmniej 90 %	Azot całkowity Azot azotanowy Azot amonowy
6	Siarczanoazotan amonu	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składniki główne azotan amonu i siarczan amonu	25 % N Azot całkowity w przeliczeniu na sumę azotu amonowego i azotanowego. Zawartość azotu azotanowego – co najmniej: 5 %		Azot całkowity Azot amonowy Azot azotanowy
7	Siarczanoazotan magnezu	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający azotan amonu, siarczan amonu i siarczan magnezu	19 % N Azot całkowity w przeliczeniu na sumę azotu amonowego i azotu azotanowego. Zawartość azotu azotanowego co najmniej 6 % N 5 % MgO Magnez w postaci soli rozpuszczalnych w wodzie w przeliczeniu na tlenek magnezu		Azot całkowity Azot amonowy Azot azotanowy Tlenek magnezu rozpuszczalny w wodzie
8	Nawóz azotowy z zawartością magnezu	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składniki główne azotan amonu i sole związków magnezu (dolomit, węglan magnezu i/lub siarczan magnezu)	19 % N Azot całkowity w przeliczeniu na sumę azotu amonowego i azotu azotanowego Zawartość azotu azotanowego co najmniej 6 % N 5 % MgO magnez w przeliczeniu na tlenek magnezu całkowity		Azot całkowity Azot amonowy Azot azotanowy Tlenek magnezu całkowity, ewentualnie tlenek magnezu rozpuszczalny w wodzie

▼B

1	2	3	4	5	6
9	Mocznik	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający jako składnik główny dwuamid kwasu węglowego (karbamid)	44 % N Azot całkowity w formie amidowej (w tym biuret) Zawartość biuretu najwyżej: 1,2 %		Azot całkowity w przeliczeniu na azot amidowy
10	Krotonylidenodimocznik	Nawóz otrzymywany w reakcji mocznika z aldehydem krotonowym Związek monomeryczny	28 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity Co najmniej 25 % N pochodzi z krotonylidenodimocznika Zawartość azotu amidowego: najwyżej 3 %		Azot całkowity Azot amidowy przy zawartości co najmniej 1 % Azot z krotonylidenodimocznika
11	Izobutylidenodimocznik	Nawóz otrzymywany w reakcji mocznika z aldehydem izobutylowym Związek monomeryczny	28 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity Co najmniej 25 % N pochodzi z izobutylidenodimocznika Zawartość azotu amidowego: najwyżej 3 %		Azot całkowity Azot amidowy przy zawartości co najmniej 1 % Azot z izobutylidenodimocznika
12	Ureaform	Nawóz otrzymywany w reakcji mocznika z formaldehydem i zawierający jak składnik główny cząsteczki ureaformu Związek polimeryczny	36 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity Co najmniej 3/5 deklarowanej zawartości azotu całkowitego powinno być rozpuszczalne w gorącej wodzie Co najmniej 31 % N pochodzi z ureaformu Zawartość azotu amidowego: najwyżej 5 %		Azot całkowity Azot amidowy przy zawartości co najmniej 1 % Azot z ureaformu rozpuszczalny w zimnej wodzie Azot z ureaformu, rozpuszczalny tylko w gorącej wodzie

▼B

1	2	3	4	5	6
13	Nawóz azotowy zawierający krotonylidenodimocznik	Nawóz otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający krotonylidenodimocznik i prosty nawóz azotowy [Lista A-1, z wyłączeniem produktów 3a), 3b) i 5]	18 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity Co najmniej 3 % azotu w formie amonowej i/lub azotanowej i/lub amidowej Co najmniej 1/3 deklarowanej zawartości azotu całkowitego powinno pochodzić z krotonylidenodimocznika Zawartość biuretu najwyżej: (N amidowy + N z krotonylidenodimocznika) × 0,026		Azot całkowity Azot z krotonylidenodimocznika oraz, przy zawartości co najmniej 1 %: — azot azotanowy — azot amonowy — azot amidowy
14	Nawóz azotowy zawierający izobutylidenodimocznik	Nawóz otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający izobutylidenodimocznik i prosty nawóz azotowy [Lista A-1, z wyłączeniem produktów 3a), 3b) i 5]	18 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity Co najmniej 3 % azotu w formie amonowej i/lub azotanowej i/lub amidowej Co najmniej 1/3 deklarowanej zawartości azotu całkowitego powinno pochodzić z izobutylidenodimocznika Zawartość biuretu najwyżej: (N amidowy + N z izobutylidenodimocznika) × 0,026		Azot całkowity Azot z izobutylidenodimocznika oraz, przy zawartości co najmniej 1 %: — azot azotanowy — azot amonowy — azot amidowy
15	Nawóz azotowy zawierający ureaform	Nawóz otrzymywany w procesie chemicznym, zawierający ureaform i prosty nawóz azotowy [Lista A-1, z wyłączeniem produktów 3a), 3b) i 5]	18 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity Co najmniej 3 % azotu w formie amonowej i/lub azotanowej i/lub amidowej Co najmniej 1/3 deklarowanej zawartości azotu całkowitego powinno pochodzić z ureaformu. Azot w formie formaldehydu powinien zawierać co najmniej 3/5 azotu rozpuszczalnego w gorącej wodzie		Azot całkowity Azot z ureaformu Azot z ureaformu rozpuszczalny w zimnej wodzie Azot z ureaformu rozpuszczalny tylko w gorącej wodzie oraz, przy zawartości co najmniej 1 %: — azot azotanowy — azot amonowy

▼B

1	2	3	4	5	6
			Zawartość biuretu najwyżej: (N amidowy + N z ureaformu) × 0,026		— azot amidowy
▼M5 ————					
▼B ►M5 16 ◄	Siarczan mocznikowo-amonowy	Nawóz otrzymywany w procesie chemicznym z mocznika i siarczanu amonu	30 % N Azot całkowity w przeliczeniu na sumę azotu amonowego i amidowego Zawartość azotu amonowego co najmniej 4 % Zawartość siarki w przeliczeniu na SO3 co najmniej 12 % Zawartość biuretu najwyżej 0,9 %		Azot całkowity Azot amonowy Azot amidowy Trójtlenek siarki rozpuszczalny w wodzie
►M5 ———— ◄					

▼B

A.2. *Nawozy fosforowe*

W przypadku gdy przewiduje się stosowanie kryterium uziarnienia dla bazowych składników nawozów sprzedawanych w postaci granulowanej (nawozy 1, 3, 4, 5, 6 i 7), to uziarnienie ustala się stosując odpowiednią metodę analityczną.

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
1	Tomasyna (żużel Thomasa)	Produkt otrzymywany w wyniku wytopu żelaza poprzez obróbkę spieków fosforowych, zawierający jako składniki główne krzemofosforany wapnia	12 % P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 75 % deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalne w 2 % roztworze kwasu cytrynowego lub P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w 2 % roztworze kwasu cytrynowego Skład ziarnowy: — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm: co najmniej 75 % — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,630 mm: co najmniej 96 %		P_2O_5 całkowity (rozpuszczalny w kwasach mineralnych), w tym co najmniej 75 % rozpuszczalne w 2 % roztworze kwasu cytrynowego (nawóz przeznaczony do obrotu we Francji, Włoszech, Hiszpanii, Portugalii, Grecji ►**M1** , Republice Czeskiej, Estonii, Cyprze, na Łotwie, Litwie, Węgrzech, w Polsce, Słowenii, Słowacji, ◄ ►**M3** Bułgarii, Rumunii ◄) P_2O_5 całkowity (rozpuszczalny w kwasach mineralnych) i P_2O_5 rozpuszczalny w 2 % roztworze kwasu cytrynowego (nawóz przeznaczony do obrotu w Zjednoczonym Królestwie) P_2O_5 rozpuszczalny w 2 % roztworze kwasu cytrynowego (nawóz przeznaczony do obrotu w Niemczech, Belgii, Danii, Irlandii, Luksemburgu, Holandii i Austrii)
2a)	Superfosfat prosty	Produkt otrzymywany w reakcji zmielonego fosforytu z kwasem siarkowym, zawierający jako	16 % P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym		P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie

▼B

1	2	3	4	5	6
		składniki główne fosforan jednowapniowy oraz siarczan wapnia	roztworze cytrynianu amonu, w tym co najmniej 93 % deklarowanej zawartości rozpuszczalne w wodzie Próbka do badań: 1 g		
2b)	Superfosfat wzbogacony	Produkt otrzymywany w reakcji zmielonego fosforytu z kwasem siarkowym i kwasem fosforowym, zawierający jako składniki główne fosforan jednowapniowy oraz siarczan wapnia	25 % P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu, w tym co najmniej 93 % deklarowanej zawartości rozpuszczalne w wodzie Próbka do badań: 1 g		P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie

▼M2

2c)	Superfosfat potrójny	Produkt otrzymywany w reakcji zmielonego fosforytu z kwasem fosforowym, zawierający jako składnik podstawowy fosforan jednowapniowy	38 % P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu, w tym co najmniej 93 % deklarowanej zawartości rozpuszczalne w wodzie. Próbka do badań: 3 g		P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu. P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie

▼B

3	Fosforyt częściowo rozłożony	Produkt otrzymywany w wyniku częściowego rozłożenia zmielonego fosforytu kwasem siarkowym lub fosforowym, zawierający jako składniki główne fosforan jednowapniowy, fosforan trójwapniowy oraz siarczan wapnia	20 % P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 40 % deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie Skład ziarnowy: — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 90 % — przesiew przez sito o wymiarze		P_2O_5 całkowity (rozpuszczalny w kwasach mineralnych) P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie

▼B

1	2	3	4	5	6
			oczek 0,630 mm co najmniej 98 %		
4	Fosforan dwuwapniowy (precypitat)	Produkt otrzymywany przez działanie rozcieńczonym kwasem fosforowym na fosforyt lub kości, zawierający jako składnik główny fosforan dwuwapniowy dwuwodny	38 % P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w zasadowym roztworze cytrynianu amonu (wg Petermanna) Skład ziarnowy: — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 90 % — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,630 mm co najmniej 98 %		P_2O_5 rozpuszczalny w zasadowym roztworze cytrynianu amonu
5	Termofosfat	Produkt otrzymywany w procesie obróbki termicznej przemielonych fosforytów ze związkami zasadowymi i krzemionką, zawierający jako składniki główne zasadowy fosforan wapnia i krzemian wapnia	25 % P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5, rozpuszczalny w zasadowym roztworze cytrynianu amonu (wg Petermanna) Skład ziarnowy: — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 75 % — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,630 mm co najmniej 96 %		P_2O_5 rozpuszczalny w zasadowym roztworze cytrynianu amonu
6	Fosforan glinowo-wapniowy	Produkt otrzymywany w postaci amorficznej w procesie obróbki termicznej i mielenia, zawierający jako składniki główne fosforany glinu i wapnia	30 % P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych; w tym co najmniej 75 % deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalne w zasadowym roztworze cytrynianu amonu (wg Joulie)		P_2O_5 całkowity (rozpuszczalny w kwasach mineralnych) P_2O_5 rozpuszczalny w zasadowym roztworze cytrynianu amonu

▼B

1	2	3	4	5	6
			Skład ziarnowy: — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 90 % — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,630 mm co najmniej 98 %		
7	Fosforyt miękki	Produkt otrzymywany w procesie przemiału fosforytów miękkich, zawierający jako składniki podstawowe fosforan trójwapniowy i węglan wapnia	25 % P_2O_5 Fosfor w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 55 % deklarowanej zawartości rozpuszczalne w 2 % roztworze kwasu mrówkowego Skład ziarnowy: — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm co najmniej 90 % — przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,125 mm co najmniej 99 %		P_2O_5 całkowity (rozpuszczalny w kwasach mineralnych) P_2O_5 rozpuszczalny w 2 % roztworze kwasu mrówkowego Przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm wyrażony w % (m/m)

A.3. *Nawozy potasowe*

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
1	Sól potasowa surowa (kainit)	Produkt otrzymywany z nieoczyszczonych soli potasowych	10 % K_2O Potas w przeliczeniu na K_2O rozpuszczalny w wodzie 5 % MgO Magnez w formie soli rozpuszczalnych w wodzie, w przeliczeniu na MgO	Można dodać powszechnie przyjęte nazwy handlowe	K_2O rozpuszczalny w wodzie MgO rozpuszczalny w wodzie
2	Surowa sól potasowa wzbogacona	Produkt otrzymywany z nieoczyszczonych soli potasowych wzbogacony przez zmieszanie z chlorkiem potasu	18 % K_2O Potas w przeliczeniu na K_2O rozpuszczalny w wodzie	Można dodać powszechnie przyjęte nazwy handlowe	K_2O rozpuszczalny w wodzie Dopuszcza się deklarowanie MgO rozpuszczalnego w wodzie przy zawartości powyżej 5 % MgO
3	Chlorek potasu	Produkt otrzymywany z nieoczyszczonych soli potasowych, zawierający chlorek potasu jako składnik główny	37 % K_2O Potas w przeliczeniu na K_2O rozpuszczalny w wodzie	Można dodać powszechnie przyjęte nazwy handlowe	K_2O rozpuszczalny w wodzie
4	Chlorek potasu z dodatkiem soli magnezu	Produkt otrzymywany z nieoczyszczonych soli potasowych z dodatkiem soli magnezowych, zawierający jako składniki główne chlorek potasu oraz sole magnezu	37 % K_2O Potas w przeliczeniu na K_2O rozpuszczalny w wodzie 5 % MgO Magnez w formie soli rozpuszczalnych w wodzie, w przeliczeniu na MgO		K_2O rozpuszczalny w wodzie MgO rozpuszczalny w wodzie

▼B

1	2	3	4	5	6
5	Siarczan potasu	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym z soli potasowych, zawierający jako składnik główny siarczan potasu	47 % K_2O Potas w przeliczeniu na K_2O rozpuszczalny w wodzie Dopuszczalna zawartość chlorków: 3 % Cl		K_2O rozpuszczalny w wodzie Dobrowolna informacja o zawartości chlorków
6	Siarczan potasu zawierający sole magnezu	Produkt otrzymywany w procesie chemicznym z soli potasowych, ewentualnie z dodatkiem soli magnezu, zawierający jako składniki główne siarczan potasu i siarczan magnezu	22 % K_2O Potas w przeliczeniu na K_2O rozpuszczalny w wodzie 8 % MgO Magnez w formie soli rozpuszczalnych w wodzie, w przeliczeniu na MgO Dopuszczalna zawartość chlorków: 3 % Cl	Można dodać powszechnie przyjęte nazwy handlowe	K_2O rozpuszczalny w wodzie MgO rozpuszczalny w wodzie Dobrowolna informacja o zawartości chlorków
7	Kizeryt z dodatkiem siarczanu potasu	Produkt uzyskany z kizerytu, z dodatkiem siarczanu potasu	8 % MgO Magnez w przeliczeniu na MgO rozpuszczalny w wodzie 6 % K_2O Potas w przeliczeniu na K_2O rozpuszczalny w wodzie Całkowity MgO + K_2O: 20 % Dopuszczalna zawartość chlorków: 3 % Cl	Można dodać powszechnie przyjęte nazwy handlowe	MgO rozpuszczalny w wodzie K_2O rozpuszczalny w wodzie Dobrowolna informacja o zawartości chlorków

▼B

B. **Wieloskładnikowe nawozy nieorganiczne zawierające podstawowe składniki pokarmowe**

B.1. *Nawozy NPK*

B.1.1.	Nazwa typu	Nawozy NPK
	Informacje dotyczące sposobu produkcji	Produkty otrzymywane w wyniku procesu chemicznego lub przez zmieszanie, bez dodatku organicznych składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m)	— Zawartość całkowita: 20 % ($N + P_2O_5 + K_2O$); — Zawartość poszczególnych składników pokarmowych: 3 % N, 5 % P_2O_5, 5 % K_2O

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumnami 4,5 i 6; Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy (5) Azot cyjanamidowy	(1) P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie (2) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu (3) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i wodzie (4) P_2O_5 rozpuszczalny tylko w kwasach mineralnych (5) P_2O_5 rozpuszczalny w zasadowym roztworze cytrynianu amonu (wg Petermanna) (6a) P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym przynajmniej 75 % deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalne w 2 % roztworze kwasu cytrynowego (6b) P_2O_5 rozpuszczalny w 2 % roztworze kwasu cytrynowego (7) P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 75 % deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalne w zasadowym roztworze cytrynianu amonu (wg Joulie) (8) P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 55 % deklarowanej zawartości P_2O_5 jest rozpuszczalne w 2 % roztworze kwasu mrówkowego	K_2O rozpuszczalny w wodzie	(1) Azot całkowity (2) Formy azotu (2) do (5) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) muszą być deklarowane (3) Przy zawartości powyżej 28 %, patrz: załącznik III.2.	1. Nawóz NPK niezawierający tomasyny, termofosfatu, fosforanu glinowo-wapniowego, fosforytu częściowo rozłożonego i fosforytu miękkiego powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1), (2) lub (3): — jeśli zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie poniżej 2 %, należy deklarować tylko rozpuszczalność (2) — jeśli zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie co najmniej 2 %, należy deklarować rozpuszczalność (3), oraz podać zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)]. Zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego wyłącznie w kwasach mineralnych nie powinna przekraczać 2 % Dla tego typu masa próbki do oznaczania rozpuszczalności (2) i (3) wynosi 1 g 2(a) Nawóz NPK zawierający fosforyt miękki lub fosforyt częściowo rozłożony nie może zawierać tomasyny, termofosfatu i fosforanu glinowo-wapniowego. Powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1), (3) i (4) Ten typ nawozu powinien zawierać:	(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „niska zawartość chlorków” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków

1	2	3	4	5	6
				— co najmniej 2 % P_2O_5 rozpuszczalnego tylko w kwasach mineralnych [rozpuszczalność(4)]; — co najmniej 5 % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie i obojętnym roztworze cytrynianu amonu [rozpuszczalność (3)]; — co najmniej 2,5 % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)]. Ten typ nawozu należy wprowadzać do obrotu jako „nawóz NPK zawierający fosforyt miękki” lub „nawóz NPK zawierający fosforyt częściowo rozłożony”. Dla tego typu masa próbki do oznaczania rozpuszczalności (3) powinna wynosić 3 g.	
Skład ziarnowy komponentów nawozowych, których bazę stanowią fosforany: Tomasyna: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 75 % Fosforan glinowo-wapniowy: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 90 % Termofosfat: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 75 % Fosforyt miękki: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm co najmniej 90 % Fosforyt częściowo rozłożony: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 90 %				2(b) Nawóz NPK zawierający fosforan glinowo-wapniowy, nie może zawierać tomasyny, termofosfatu, fosforytu miękkiego i fosforytu częściowo rozłożonego. Powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1) i (7) po odjęciu rozpuszczalności w wodzie. Ten typ nawozu powinien zawierać: — co najmniej 2 % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)]; — co najmniej 5 % P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasach mineralnych i zasadowym roztworze cytrynianu amonu wg Joulie [rozpuszczalność (7)]. Ten typ nawozu należy wprowadzać do obrotu jako „nawóz NPK zawierający	

1	2	3	4	5	6
				fosforan glinowo-wapniowy”. 3. W przypadku nawozów NPK zawierających jeden z następujących nawozów fosforowych: tomasynę, termofosfat, fosforan glinowo-wapniowy lub fosforyt miękki, po podaniu nazwy typu należy podać składnik fosforowy. Rozpuszczalność P_2O_5 należy deklarować w następujący sposób: — w przypadku nawozów na bazie tomasyny: rozpuszczalność (6a) (dla Francji, Włoch, Hiszpanii, Portugalii, Grecji ►**M1** , Republice Czeskiej, Estonii, Cyprze, na Łotwie, Litwie, Węgrzech, w Polsce, Słowenii, Słowacji, ◄►**M3** Bułgarii, Rumunii ◄), (6b) (dla Niemiec, Belgii, Danii, Irlandii, Luksemburga, Holandii, Zjednoczonego Królestwa i Austrii); — w przypadku nawozów na bazie termofosfatu: rozpuszczalność (5); — w przypadku nawozów na bazie fosforanu glinowo-wapniowego: rozpuszczalność (7); — w przypadku nawozów na bazie fosforytu miękkiego: rozpuszczalność (8).	

▼B

B.1.2.	Nazwa typu	Nawozy NPK zawierające krotonylidenodimocznik lub izobutylidenodimocznik lub ureaform.
	Informacje dotyczące sposobu produkcji	Produkty otrzymywane w procesie chemicznym, bez dodatku substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego i zawierające krotonylidenodimocznik lub izobutylidenodimocznik lub ureaform.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m):	— Zawartość całkowita: 20 % (N + P_2O_5 + K_2O); — Zawartość poszczególnych składników: — 5 % N. Co najmniej 1/4 deklarowanej zawartości azotu całkowitego powinna pochodzić z form (5), (6) lub (7). Co najmniej 3/5 deklarowanej zawartości azotu w formie (7) powinno być rozpuszczalne w gorącej wodzie, — 5 % P_2O_5, — 5 % K_2O.

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy (5) Azot z krotonylidenodimocznika (6) Azot z izobutylidenodimocznika (7) Azot z ureaformu (8) Azot z ureaformu rozpuszczalny tylko w gorącej	(1) P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie (2) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu (3) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i wodzie	K_2O rozpuszczalny w wodzie	(1) Azot całkowity (2) Formy azotu od (2) do (4), przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) muszą być deklarowane (3) Jedna z form azotu od (5) do (7), przy czym forma azotu (7) powinna być deklarowana jako forma (8) i (9)	Nawóz NPK niezawierający tomasyny, termofosfatu, fosforanu glinowo-wapniowego, fosforytu częściowo rozłożonego i fosforytu miękkiego powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1), (2) lub (3): — gdy P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie stanowi poniżej 2 % należy deklarować wyłącznie [rozpuszczalność (2)]; — gdy P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie stanowi co najmniej 2 % należy deklarować rozpuszczalność (3) oraz zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)].	(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „niska zawartość chlorków”. (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków.

1	2	3	4	5	6
wodzie (9) Azot z ureaformu rozpuszczalny w zimnej wodzie				Zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego wyłącznie w kwasach mineralnych, najwyżej 2 %. Masa próbki do oznaczania rozpuszczalności (2) i (3) wynosi 1 g.	

B.2. *Nawozy NP*

B.2.1.	Nazwa typu:	Nawozy NP
	Informacje o sposobie produkcji:	Produkty otrzymywane w procesie chemicznym lub przez zmieszanie, bez dodatku substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m):	— Zawartość całkowita: 18 % (N + P_2O_5) — Zawartość poszczególnych składników pokarmowych: 3 % N, 5 % P_2O_5

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy (5) Azot cyjanamidowy	(1) P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie (2) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu (3) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i wodzie (4) P_2O_5 rozpuszczalny wyłącznie w kwasach mineralnych (5) P_2O_5 rozpuszczalny w zasadowym roztworze cytrynianu amonu (wg Petermanna)		(1) Azot całkowity (2) Formy azotu (2) do (5) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) muszą być deklarowane	1. Nawóz NP niezawierający tomasyny, termofosfatu, fosforanu glinowo-wapniowego, fosforytu częściowo rozłożonego i fosforytu miękkiego powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1), (2) lub (3): — gdy zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie poniżej 2 %, należy deklarować wyłącznie rozpuszczalność (2);	

1	2	3	4	5	6
	(6a) P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 75 % deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalne w 2 % roztworze kwasu cytrynowego (6b) P_2O_5 rozpuszczalny w 2 % roztworze kwasu cytrynowego (7) P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 75 % deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalne w zasadowym roztworze cytrynianu amonu (wg Joulie) (8) P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 55 % deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalne w 2 % roztworze kwasu mrówkowego			— gdy zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie co najmniej 2 %, należy deklarować rozpuszczalność (3) oraz zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)]. Zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego wyłącznie w kwasach mineralnych – najwyżej 2 %. Dla tego typu masa próbki do oznaczania rozpuszczalności (2) i (3) wynosi 1g. 2a. Nawóz NP zawierający fosforyt miękki lub fosforyt częściowo rozłożony i niezawierający tomasyny, termofosfatu oraz fosforanu glinowo-wapniowego powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1), (3) i (4) Ten typ nawozu powinien zawierać: — co najmniej 2 % P_2O_5 rozpuszczalnego wyłącznie w kwasach mineralnych [rozpuszczalność (4)]; — co najmniej 5 % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie i obojętnym roztworze cytrynianu amonu [rozpuszczalność (3)]; — co najmniej 2,5 % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)]. Ten typ nawozu należy wprowadzać do obrotu jako „nawóz NP zawierający fosforyt miękki” lub „nawóz NP zawierający fosforyt częściowo rozłożony”. Dla typu 2a), masa próbki do oznaczania rozpuszczalności (3) wynosi 3g	

1	2	3	4	5	6
Skład ziarnowy komponentów nawozowych, których bazę stanowią fosforany:				2b. Nawóz NP zawierający fosforan glinowo-wapnio-wy i niezawierający tomasyny, termofosfatu, fosfory-tu miękkiego i fosforytu częściowo rozłożonego.	
Tomasyna	przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 75 %			Powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1) i (7) po odjęciu rozpuszczalności w wodzie.	
Fosforan glinowo-wapniowy	przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 90 %			Ten typ nawozu powinien zawierać:	
Termofosfat	przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 75 %			— co najmniej 2 % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)];	
Fosforyt miękki	przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm co najmniej 90 %			— co najmniej 5 % P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasach mineralnych i zasadowym roztworze cytrynianu amonu wg Joulie [rozpuszczalność (7)].	
Fosforyt częściowo rozłożony	przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 90 %			Ten typ nawozu należy wprowadzać do obrotu jako „nawóz NP zawierający fosforan glinowo-wapniowy”.	
				3. W przypadku nawozów NP zawierających jeden z następujących nawozów fosforowych: tomasynę, termofosfat, fosforan glinowo-wapniowy lub fosforyt miękki, po podaniu nazwy typu należy podać składnik fosforowy.	
				Rozpuszczalności P_2O_5 – deklarować następująco:	
				— w przypadku nawozów na bazie tomasyny rozpuszczalność (6a) (Francja, Włochy, Hiszpania, Portugalia, Grecja ►**M1** , Republice Czeskiej, Estonii, Cyprze, na Łotwie, Litwie, Węgrzech, w Polsce, Słowenii, Słowacji, ◄ ►**M3** Bulgaria, Romania ◄), (6b) (Niemcy, Belgia, Dania,	

▼B

1	2	3	4	5	6
				Irlandia, Luksemburg, Holandia, Zjednoczone Królestwo i Austria); — w przypadku nawozów na bazie termofosfatu: rozpuszczalność (5); — w przypadku nawozów opartych na bazie fosforanu glinowo-wapniowego: rozpuszczalność (7); — w przypadku nawozów na bazie fosforytu miękkiego: rozpuszczalność (8).	

B.2. *Nawozy NP (cd.)*

B.2.2.	Nazwa typu:	Nawozy NP zawierające krotonylidenodimocznik lub izobutylidenodimocznik lub ureaform
	Informacje dotycząca sposobu produkcji:	Produkty otrzymywane w procesie chemicznym, bez dodatku substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego i zawierające krotonylidenodimocznik lub izobutylidenodimocznik lub ureaform
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m):	— Zawartość całkowita: 18 % (N + P_2O_5); — Zawartość poszczególnych składników pokarmowych: — 5 % N. Co najmniej 1/4 deklarowanej zawartości azotu całkowitego powinno pochodzić z formy azotu (5) lub (6) lub (7). Co najmniej 3/5 deklarowanej zawartości formy azotu (7) powinno być rozpuszczalne w gorącej wodzie, — 5 % P_2O_5.

▼B

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy (5) Azot z krotonylidenodimocznika (6) Azot z izobutylidenodimocznika (7) Azot z ureaformu (8) Azot z ureaformu rozpuszczalny tylko w gorącej wodzie (9) Azot z ureaformu rozpuszczalny w zimnej wodzie	(1) P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie (2) P_2O_5rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu (3) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i wodzie		(1) Azot całkowity (2) Formy azotu (2) do (4) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) muszą być deklarowane (3) Jedna z form azotu od (5) do (7) przy czym forma azotu (7) powinna być deklarowana jako forma (8) i (9)	Nawóz NP niezawierający tomasyny, termofosfatu, fosforanu glinowo-wapniowego, fosforytu częściowo rozłożonego i fosforytu miękkiego powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1), (2) lub (3): — gdy P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie stanowi poniżej 2 %, należy deklarować wyłącznie rozpuszczalność (2); — gdy P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie stanowi co najmniej 2 %, należy deklarować rozpuszczalność (3) oraz zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)]. Zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego wyłącznie w kwasach mineralnych, najwyżej 2 %. Masa próbki do oznaczania rozpuszczalności (2) i (3) wynosi 1 g.	

▼B

B.3. *Nawozy NK*

B.3.1.	Nazwa typu:	Nawozy NK
	Informacje dotyczące sposobu produkcji:	Produkty otrzymywane w procesie chemicznym lub przez zmieszanie, bez dodatku substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m):	— Zawartość całkowita: 18 % ($N + K_2O$); — Zawartość poszczególnych składników pokarmowych: 3 % N, 5 % K_2O.

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy (5) Azot cyjanamidowy		K_2O rozpuszczalny w wodzie	(1) Azot całkowity (2) Formy azotu (2) do (5) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) muszą być deklarowane		(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „niska zawartość chlorków” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków

B.3. *Nawozy NK (cd.)*

B.3.2.	Nazwa typu	Nawozy NK zawierające krotonylidenodimocznik lub izobutylidenodimocznik lub ureaform.
	Informacje dotyczące sposobu produkcji	Produkty otrzymywane w procesie chemicznym, bez dodatku substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego i zawierające krotonylidenodimocznik lub izobutylidenodimocznik lub ureaform.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m)	— Zawartość całkowita: 18 % (N + K_2O); — Zawartość poszczególnych składników pokarmowych: — 5 % N Co najmniej 1/4 deklarowanej zawartości azotu całkowitego powinno pochodzić z form azotu (5) lub (6) lub (7). Co najmniej 3/5 deklarowanej zawartości azotu (7) powinno być rozpuszczalne w gorącej wodzie, — 5 % K_2O.

Formy, rozpuszczalności i zawartości składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumnami 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy (5) Azot z krotonylidenodimocznika (6) Azot z izobutylidenodimocznika (7) Azot z ureaformu (8) Azot z ureaformu		K_2O rozpuszczalny w wodzie	(1) Azot całkowity (2) Formy azotu (2) do (4) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) muszą być deklarowane (3) Jedna z form azotu od (5) do (7) przy czym forma azotu (7) powinna być deklarowana jako forma (8) i (9)		(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „niska zawartość chlorków” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków

1	2	3	4	5	6
rozpuszczalny tylko w gorącej wodzie					
(9) Azot z ureaformu rozpuszczalny w zimnej wodzie					

B.4. *Nawozy PK*

Nazwa typu	Nawozy PK
Informacje dotyczące sposobu produkcji	Produkty otrzymywane w wyniku procesu chemicznego lub przez zmieszanie, bez dodatku organicznych składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego
Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m)	— Zawartość całkowita: 18 % (P_2O_5 + K_2O); — Zawartość poszczególnych składników pokarmowych: 5 % P_2O_5, 5 % K_2O

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
	(1) P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie (2) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu (3) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i wodzie (4) P_2O_5 rozpuszczalny tylko w kwasach mineralnych (5) P_2O_5 rozpuszczalny w zasadowym roztworze cytrynianu amonu (wg Petermanna) (6a) P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 75 % deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalne w 2 % roztworze kwasu cytrynowego (6b) P_2O_5 rozpuszczalny w 2 % roztworze kwasu cytrynowego (7) P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 75 % deklarowanej zawartości P_2O_5 jest rozpuszczalne w zasadowym roztworze cytrynianu amonu (wg Joulie) (8) P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 55 % deklarowanej zawartości P_2O_5 jest rozpuszczalne w 2 % roztworze kwasu mrówkowego	K_2O rozpuszczalny w wodzie		1. Nawóz PK niezawierający tomasyny, termofosfatu, fosforanu glinowo-wapniowego, fosforytu częściowo rozłożonego i fosforytu miękkiego powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1), (2) lub (3): — gdy P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie stanowi poniżej 2 %, należy deklarować wyłącznie rozpuszczalność (2); — gdy P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie stanowi co najmniej 2 %, należy deklarować rozpuszczalność (3) oraz zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)]. Zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego wyłącznie w kwasach mineralnych, najwyżej 2 %. Masa próbki do oznaczania rozpuszczalności (2) i (3) wynosi 1 g. 2a. fosforyt częściowo rozłożony, nie może zawierać tomasyny, termofosfatu i fosforanu glinowo-wapniowego. Powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1), (3) i (4). Ten typ nawozu powinien zawierać: — co najmniej 2 % P_2O_5 rozpuszczalnego tylko w kwasach mineralnych	(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „niska zawartość chloru” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chloru

1	2	3	4	5	6
				[rozpuszczalność (4)]; — co najmniej 5 % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie i obojętnym roztworze cytrynianu amonu [rozpuszczalność (3)]; — co najmniej 2,5 % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)]. Ten typ nawozu należy wprowadzać do obrotu jako „Nawóz PK zawierający fosforyt miękki” lub „Nawóz PK zawierający fosforyt częściowo rozłożony”. Dla tego typu (2a) masa próbki do oznaczania rozpuszczalności (3) powinna wynosić 3 g.	
Skład ziarnowy komponentów nawozowych, których bazę stanowią fosforany: Tomasyna przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 75 % Fosforan glinowo-wapniowy przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 90 % Termofosfat przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 75 % Fosforyt miękki przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm co najmniej 90 % Fosforyt częściowo rozłożony przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,160 mm co najmniej 90 %				2b. Nawóz PK zawierający fosforan glinowo-wapniowy, nie może zawierać tomasyny, termofosfatu, fosforytu miękkiego i fosforytu częściowo rozłożonego. Powinien mieć deklarowane rozpuszczalności (1) i (7) po odjęciu rozpuszczalności w wodzie. Ten typ nawozu powinien zawierać: — co najmniej 2 % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie [rozpuszczalność (1)]; — co najmniej 5 % P_2O_5 zgodnie z rozpuszczalnością (7); Ten typ nawozu należy wprowadzać do obrotu jako „Nawóz PK zawierający fosforan glinowo-wapniowy” 3. W przypadku nawozów PK zawierających jeden z następujących nawozów fosforowych: tomasynę, termofosfat, fosforan glinowo-	

1	2	3	4	5	6
				wapniowy lub fosforyt miękki, po podaniu nazwy typu należy podać składnik fosforowy. Rozpuszczalność P_2O_5 należy deklarować w następujący sposób: — w przypadku nawozów na bazie tomasyny: rozpuszczalność (6a) (dla Francji, Włoch, Hiszpanii, Portugalii, Grecji ►**M1** , Republice Czeskiej, Estonii, Cyprze, na Łotwie, Litwie, Węgrzech, w Polsce, Słowenii, Słowacji, ◄ ►**M3** Bułgarii, Rumunii ◄), (6b) (dla Niemiec, Belgii, Danii, Irlandii, Luksemburga, Holandii, Zjednoczonego Królestwa i Austrii); — w przypadku nawozów na bazie termofosfatu: rozpuszczalność (5); — w przypadku nawozów na bazie fosforanu glinowo-wapniowego: rozpuszczalność (7); — w przypadku nawozów na bazie fosforytu miękkiego: rozpuszczalność (8).	

▼B

C. **Nawozy nieorganiczne płynne**

C.1. *Nawozy płynne jednoskładnikowe*

Lp.	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych %, (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych	Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
1	Roztwór nawozu azotowego	Produkt otrzymywany chemicznie i przez rozpuszczenie w wodzie, w formie stabilnej pod ciśnieniem atmosferycznym, bez dodatków organicznych składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego	15 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity, albo jeśli występuje tylko jedna forma, azot amonowy lub azot azotanowy lub azot amidowy Zawartość biuretu najwyżej: N amidowy × 0,026		Azot całkowity oraz przy zawartości co najmniej 1 % (m/m): azot amonowy i/lub, azot azotanowy i/lub azot amidowy Jeśli zawartość biuretu wynosi mniej niż 0,2 % można dodać określenie „niska zawartość biuretu”
2	Roztwór saletrzano-mocznikowy	Produkt otrzymywany chemicznie i poprzez rozpuszczenie w wodzie, zawierający azotan amonu i mocznik	26 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity, w którym azot amidowy stanowi około połowy zawartości azotu całkowitego. Zawartość biuretu najwyżej: 0,5 %		Azot całkowity Azot amonowy, azot azotanowy oraz zzot amidowy Jeśli zawartość biuretu wynosi mniej niż 0,2 % można dodać określenie „niska zawartość biuretu”
3	Roztwór azotanu wapnia	Produkt otrzymywany przez rozpuszczenie azotanu wapnia w wodzie	8 % N Azot w przeliczeniu na azot azotanowy zawartość azotu w formie amonowej najwyżej 1 % Wapń w przeliczeniu na CaO rozpuszczalny w wodzie	Oznaczenie typu może być uzupełnione jednym z poniższych zaleceń: — do stosowania dolistnego; — do sporządzania roztworów składników pokarmowych; — do fertygacji.	Azot całkowity CaO rozpuszczalny w wodzie do zastosowań wymienionych w kolumnie 5 Dobrowolnie: — azot azotanowy — azot amonowy

1	2	3	4	5	6
4	Roztwór azotanu magnezu	Produkt otrzymywany chemicznie i przez rozpuszczenie azotanu magnezu w wodzie	6 % N Azot w przeliczeniu na azot azotanowy 9 % MgO Magnez w przeliczeniu na tlenek magnezu rozpuszczalny w wodzie pH: co najmniej 4		Azot azotanowy MgO rozpuszczalny w wodzie
5	Zawiesina azotanu wapnia	Produkt otrzymywany przez wytworzenie zawiesiny azotanu wapnia w wodzie	8 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity lub azotanowy i amonowy zawartość azotu amonowego najwyżej 1,0 % 14 % CaO Wapń w przeliczeniu na CaO rozpuszczalny w wodzie	Oznaczenie typu może być uzupełnione jednym z poniższych zaleceń: — do stosowania dolistnego; — do sporządzania roztworów i zawiesin składników pokarmowych; — do fertygacji.	Azot całkowity Azot azotanowy CaO rozpuszczalny w wodzie do zastosowań wymienionych w kolumnie 5
6	Roztwór nawozu azotowego z ureaformem	Produkt otrzymywany chemicznie albo przez rozpuszczenie w wodzie ureaformu i nawozu azotowego z listy A-1 niniejszego rozporządzenia, z wyłączeniem typów 3a, 3b, i 5	18 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity Co najmniej 1/3 zawartości deklarowanego azotu całkowitego powinna pochodzić z ureaformu Zawartość biuretu najwyżej: (N amidowy + N z ureaformu) × 0,026		Azot całkowity Azot z ureaformu oraz przy zawartości co najmniej 1 % (m/m): — azot amonowy — azot azotanowy — azot amidowy
7	Zawiesina nawozu azotowego z ureaformem	Produkt otrzymywany chemicznie albo przez wytworzenie wodnej zawiesiny ureaformu i nawozu azotowego z listy A-1 niniejszego rozporządzenia, z wyłączeniem typów 3a, 3b, i 5	18 % N Azot w przeliczeniu na azot całkowity Co najmniej 1/3 zawartości deklarowanego azotu całkowitego powinna pochodzić z ureafor-mu, z czego co najmniej 3/5 powinno być rozpuszczalne w gorącej wodzie Zawartość biuretu najwyżej: (N amidowy + N z ureaformu) × 0,026		Azot całkowity Azot z ureaformu Azot z ureaformu rozpuszczalny w zimnej wodzie Azot ureaformu rozpuszczalny tylko w gorącej wodzie oraz przy zawartości co najmniej 1 % (m/m):

▼B

1	2	3	4	5	6
					— azot amonowy — i/lub, azot azotanowy — i/lub azot amidowy

C.2. *Nawozy płynne wieloskładnikowe*

C.2.1.	Nazwa typu:	Roztwory nawozowe NPK.
	Dane dotyczące metody produkcji:	Produkt otrzymywany chemicznie i przez rozpuszczenie w wodzie, w formie stabilnej pod ciśnieniem atmosferycznym, bez dodatku organicznych składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) i inne wymagania:	— Zawartość całkowita: 15 %, ($N + P_2O_5 + K_2O$); — Zawartość poszczególnych składników: 2 % N, 3 % P_2O_5, 3 % K_2O; — Zawartość biuretu najwyżej: N amidowy × 0,026.

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy	P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie	K_2O rozpuszczalny w wodzie	(1) Azot całkowity (2) Formy azotu od (2) do (4)przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) (3) Jeśli zawartość biuretu jest mniejsza niż 0,2 %, można dodać określenie „niska zawartość biuretu”	P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie	(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „Niska zawartość chlorków” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków

C.2.2.	Nazwa typu:	Nawozy zawiesinowe NPK.
	Dane dotyczące metody produkcji:	Produkt w postaci płynnej, w którym składniki pokarmowe pochodzą z substancji znajdujących się w zawiesinie jak i w roztworze, bez dodatku organicznych składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) i inne wymagania:	— Zawartość całkowita: 20 %, ($N + P_2O_5 + K_2O$); — Zawartość poszczególnych składników: 3 % N, 4 % P_2O_5, 4 % K_2O; — Zawartość biuretu najwyżej: N amidowy × 0,026.

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot amonowy (3) Azot azotanowy (4) Azot amidowy	(1) P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie (2) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu (3) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i w wodzie	K_2O rozpuszczalny w wodzie	(1) Azot całkowity (2) Formy azotu od (2) do (4) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) (3) Jeśli zawartość biuretu jest mniejsza niż 0,2 %, można dodać określenie „niska zawartość biuretu”	Nawozy nie mogą zawierać tomasyny. fosforanu glinowo-wapniowego, termofosfatu, fosforytu miękkiego i fosforytu częściowo rozłożonego (1) Jeśli zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie wynosi mniej niż 2 % należy deklarować tylko rozpuszczalność (2). (2) Jeśli zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie wynosi co najmniej 2 % należy deklarować rozpuszczalność (3) i zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie	(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „Niska zawartość chlorków” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków

C.2.3.	Nazwa typu:	Roztwory nawozowe NP.
	Dane dotyczące metody produkcji:	Produkt otrzymywany chemicznie i przez rozpuszczenie w wodzie, w formie stabilnej pod ciśnieniem atmosferycznym, bez dodatku składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego bądź roślinnego
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m)	— Zawartość całkowita: 18 %, (N + P_2O_5); — Zawartość poszczególnych składników: 3 % N, 5 % P_2O_5; — Zawartość biuretu najwyżej: N amidowy × 0,026.

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot amonowy (3) Azot azotanowy (4) Azot amidowy	P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie		(1) Azot całkowity (2) Formy azotu od (2) do (4) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m). (3) Jeśli zawartość biuretu jest mniejsza niż 0,2 %, można dodać określenie „niska zawartość biuretu”	P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie	

C.2.4.	Nazwa typu:	Nawozy zawiesinowe NP.
	Dane dotyczące metody produkcji:	Produkt w postaci płynnej, w którym składniki pokarmowe pochodzą z substancji znajdujących się zarówno w zawiesinie jak i w roztworze, bez dodatku organicznych składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m):	— Zawartość całkowita: 18 %,(N + P_2O_5); — Zawartość poszczególnych składników: 3 % N, 5 % P_2O_5; — Zawartość biuretu najwyżej: N amidowy × 0,026.

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy	(1) P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie (2) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu (3) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i w wodzie		(1) Azot całkowity (2) Formy azotu od (2) do (4) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) (3) Jeśli zawartość biuretu jest mniejsza niż 0,2 %, można dodać określenie „niska zawartość biuretu”	Nawozy nie mogą zawierać tomasyny. fosforanu glinowo-wapniowego, termofosfatu, fosforytu miękkiego i fosforytu częściowo rozłożonego (1) Jeśli zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie wynosi mniej niż 2 % należy deklarować tylko rozpuszczalność (2) (2) Jeśli zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie wynosi co najmniej 2 % należy deklarować rozpuszczalność (3) i zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie.	

C.2.5.	Nazwa typu:	Roztwory nawozowe NK.
	Dane dotyczące metody produkcji:	Produkt otrzymywany chemicznie i przez rozpuszczenie w wodzie, w formie stabilnej pod ciśnieniem atmosferycznym, bez dodatku składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego bądź roślinnego.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m):	— Zawartość całkowita: 15 % (N + K_2O); — Zawartość poszczególnych składników: 3 % N, 5 % K_2O; — Zawartość biuretu najwyżej: N amidowy × 0,026.

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy		K_2O rozpuszczalny w wodzie	(1) Azot całkowity (2) Formy azotu od (2) do (4) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) (3) Jeśli zawartość biuretu jest mniejsza niż 0,2 %, można dodać określenie „niska zawartość biuretu”		(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „Niska zawartość chlorków” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków

C.2.6.	Nazwa typu:	Nawozy zawiesinowe NK.
	Dane dotyczące metody produkcji:	Produkt w postaci płynnej, w którym składniki pokarmowe pochodzą z substancji znajdujących się zarówno w zawiesinie jak i w roztworze, bez dodatku organicznych składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m):	— Zawartość całkowita: 18 % (N + K_2O); — Zawartość poszczególnych składników: 3 % N, 5 % K_2O; — Zawartość biuretu najwyżej: N amidowy × 0,026.

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Azot całkowity (2) Azot azotanowy (3) Azot amonowy (4) Azot amidowy		K_2O rozpuszczalny w wodzie	(1) Azot całkowity (2) Formy azotu od (2) do (4) przy zawartości co najmniej 1 % (m/m) (3) Jeśli zawartość biuretu jest mniejsza niż 0,2 %, można dodać określenie „niska zawartość biuretu”		(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „Niska zawartość chlorków” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków

C.2.7.	Nazwa typu:	Roztwory nawozowe PK.
	Dane dotyczące metody produkcji:	Produkt otrzymywany chemicznie i przez rozpuszczenie w wodzie, w formie stabilnej pod ciśnieniem atmosferycznym, bez dodatku składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego bądź roślinnego.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m):	— Zawartość całkowita: 18 % (P_2O_5, + K_2O); — Zawartość poszczególnych składników: 5 % P_2O_5, 5 % K_2O.

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
	P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie	K_2O rozpuszczalny w wodzie		P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie	(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „Niska zawartość chlorków” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków

C.2.8.	Nazwa typu:	Nawozy zawiesinowe PK.
	Dane dotyczące metody produkcji:	Produkt w postaci płynnej, w którym składniki pokarmowe pochodzą z substancji znajdujących się zarówno w zawiesinie jak i w roztworze, bez dodatku organicznych składników pokarmowych pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego.
	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m):	— Zawartość całkowita: 18 % (P_2O_5, + K_2O); — Zawartość poszczególnych składników: 5 % P_2O_5, 5 % K_2O.

▼B

Formy, rozpuszczalności i zawartość składników pokarmowych, które należy deklarować zgodnie z kolumną 4, 5 i 6 Skład ziarnowy			Dane dotyczące identyfikacji nawozów Inne wymagania		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
	(1) P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie (2) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu (3) P_2O_5 rozpuszczalny w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i w wodzie	K_2O rozpuszczalny w wodzie		Nawozy nie mogą zawierać tomasyny, fosforanu wapniowo-glinowego, termofosfatu, fosforytu miękkiego i fosforytu częściowo rozłożonego (1) Jeśli zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie wynosi mniej niż 2 % należy deklarować tylko rozpuszczalność (2) (2) Jeśli zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie wynosi co najmniej 2 % należy deklarować rozpuszczalność (3) i zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie	(1) K_2O rozpuszczalny w wodzie (2) Przy zawartości Cl nieprzekraczającej 2 % można dodać informację „Niska zawartość chlorków” (3) Dopuszcza się deklarowanie zawartości chlorków

▼B

D. **Nawozy zawierające drugorzędne składniki pokarmowe**

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
1	Siarczan wapnia	Produkt pochodzenia naturalnego lub przemysłowego zawierający siarczan wapnia o różnych stopniach uwodnienia	25 % CaO 35 % SO_3 Wapń i siarka w przeliczeniu na sumę CaO + SO_3 Skład ziarnowy: — przesiew przez sito o wymiarze oczek 2 mm, co najmniej 80 %, — przesiew przez sito o wymiarze oczek 10 mm, co najmniej 99 %	Można dodać ogólnie przyjęte nazwy handlowe	SO_3 całkowity CaO całkowity – dobrowolnie
2	Roztwór chlorku wapnia	Roztwór chlorku wapnia pochodzenia przemysłowego	12 % CaO Wapń w przeliczeniu na CaO rozpuszczalny w wodzie		CaO rozpuszczalny w wodzie Można dodać informację „do opryskiwania roślin”
3	Siarka elementarna	W określonym stopniu oczyszczony produkt naturalny lub przemysłowy	98 % S (245 %: SO_3) Siarka w przeliczeniu na SO_3 całkowity		SO_3 całkowity
4	Kizeryt	Produkt pochodzenia mineralnego, którego głównym składnikiem jest uwodniony siarczan magnezu	24 % MgO 45 % SO_3 Magnez i siarka w przeliczeniu na MgO rozpuszczalny w wodzie i SO_3 rozpuszczalny w wodzie	Można dodać ogólnie przyjęte nazwy handlowe	MgO rozpuszczalny w wodzie SO_3 rozpuszczalny w wodzie (dobrowolnie)

▼B

1	2	3	4	5	6
5	Siarczan magnezu	Produkt, którego głównym składnikiem jest heptahydrat siarczanu magnezu	15 % MgO 28 % SO_3 Magnez i siarka w przeliczeniu na MgO rozpuszczalny w wodzie i SO_3 rozpuszczalny w wodzie	Można dodać ogólnie przyjęte nazwy handlowe	MgO rozpuszczalny w wodzie SO_3 rozpuszczalny w wodzie (dobrowolnie)
5.1	Roztwór siarczanu magnezu	Produkt otrzymywany przez rozpuszczenie w wodzie siarczanu magnezu pochodzenia przemysłowego	5 % MgO 10 % SO_3 Magnez i siarka w przeliczeniu na MgO rozpuszczalny w wodzie i SO_3 rozpuszczalny w wodzie	Można dodać ogólnie przyjęte nazwy handlowe	MgO rozpuszczalny w wodzie SO_3 rozpuszczalny w wodzie (dobrowolnie)
5.2	Wodorotlenek magnezu	Produkt otrzymywany chemicznie, którego składnikiem głównym jest wodorotlenek magnezu	60 % MgO Skład ziarnowy: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm, co najmniej 99 %		MgO całkowity
5.3	Zawiesina wodorotlenku magnezu	Produkt otrzymywany przez uzyskanie zawiesiny z typu 5.2	24 % MgO		MgO całkowity
6	Roztwór chlorku magnezu	Produkt otrzymywany przez rozpuszczenie chlorku magnezu pochodzenia przemysłowego	13 % MgO Magnez w przeliczeniu na MgO Zawartość wapnia: najwyżej 3 % CaO		MgO

▼B

E. **Nawozy nieorganiczne zawierające mikroskładniki pokarmowe**

Objaśnienie: Poniższe uwagi odnoszą się do treści całej części E.

Uwaga 1: Czynnik chelatujący może być oznaczony przy pomocy jego literowego skrótu/akronimu, zgodnie z zapisem zawartym w E.3.

Uwaga 2: Jeśli po rozpuszczeniu produktu w wodzie nie obserwuje się pozostałości substancji stałych to można dodać określenie „do sporządzania roztworów".

Uwaga 3: W przypadku, gdy mikroskładnik pokarmowy występuje w formie schelatowanej należy podać zakres pH gwarantujący akceptowalną stabilność frakcji schelatowanej.

E.1 *Nawozy zawierające tylko jeden mikroskładnik pokarmowy*

E.1.1. *Bor*

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
1a	Kwas borowy	Produkt otrzymywany w wyniku działania kwasu na boran	14 % B rozpuszczalnego w wodzie	Można dodać ogólnie przyjęte nazwy handlowe	Bor (B) rozpuszczalny w wodzie
1b	Boran sodu	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający jako składnik główny boran sodu	10 % B rozpuszczalnego w wodzie	Można dodać ogólnie przyjęte nazwy handlowe	Bor (B) rozpuszczalny w wodzie
1c	Boran wapnia	Produkt otrzymywany z kolemanitu lub pandermitu zawierający jako składnik główny boran wapnia	7 % B całkowitego Skład ziarnowy: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm – co najmniej 98 %	Można dodać ogólnie przyjęte nazwy handlowe	Bor (B) całkowity
1d	Boroetanoloamina	Produkt otrzymywany w wyniku reakcji kwasu borowego z etanoloaminą	8 % B rozpuszczalnego w wodzie		Bor (B) rozpuszczalny w wodzie
1e	Roztwór nawozowy boru	Produkt otrzymywany przez rozpuszczenie w wodzie typów 1a i/lub 1b i/lub 1d	2 % B rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać nazwy komponentów nawozu	Bor (B) rozpuszczalny w wodzie

▼B

1	2	3	4	5	6
1f	Nawóz borowy zawiesinowy	Produkt otrzymywany przez wytworzenie wodnej zawiesiny z typów 1a i/lub 1b i/lub 1d w wodzie	2 % B rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać nazwy komponentów nawozu	Bor (B) rozpuszczalny w wodzie

E.1.2. *Kobalt*

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
2a	Sól kobaltu	Produkt otrzymywany chemicznie, zawierający nieorganiczną sól kobaltu jako składnik główny	19 % Co rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać nazwę anionu nieorganicznego	Kobalt (Co) rozpuszczalny w wodzie
2b	Chelat kobaltu	Produkt rozpuszczalny w wodzie otrzymywany przez chemiczne związanie kobaltu z czynnikiem chelatującym	2 % Co rozpuszczalnego w wodzie, z czego co najmniej 8/10 deklarowanej zawartości znajduje się w postaci schelatowanej	Nazwa czynnika chelatującego	Kobalt (Co) rozpuszczalny w wodzie Kobalt (Co) w postaci schelatowanej
2c	Roztwór nawozowy kobaltu	Produkt otrzymywany w wyniku rozpuszczenia w wodzie typów 2a i 2b lub jedynie typu 2b	2 % Co rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać: 1) nazwę lub nazwy anionów nieorganicznych; 2) nazwę czynników chelatujących, jeśli obecne	Kobalt (Co) rozpuszczalny w wodzie Kobalt (Co) w postaci schelatowanej (jeśli obecny)

▼B

E.1.3. *Miedź*

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
3a	Sól miedzi	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający nieorganiczną sól miedzi jako składnik główny	20 % Cu rozpuszczalnej w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać nazwę anionu nieorganicznego	Miedź (Cu) rozpuszczalna w wodzie
3b	Tlenek miedzi	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający tlenek miedzi jako składnik główny	70 % Cu całkowitej Skład ziarnowy: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm – co najmniej 98 %		Miedź (Cu) całkowita
3c	Wodorotlenek miedzi	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający wodorotlenek miedzi jako składnik główny	45 % Cu całkowitej Skład ziarnowy: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm – co najmniej 98 %		Miedź (Cu) całkowita
3d	Chelat miedzi	Produkt rozpuszczalny w wodzie otrzymywany przez chemiczne związanie miedzi z czynnikiem chelatującym	9 % Cu rozpuszczalnej w wodzie, w tym co najmniej 8/10 deklarowanej zawartości w postaci schelatowanej	Nazwa czynnika chelatującego	Miedź (Cu) rozpuszczalna w wodzie Miedź (Cu) w postaci schelatowanej
3e	►C1 Nawóz miedziowy ◄	Produkt otrzymywany przez zmieszanie typów 3a i/lub 3b i/lub 3c i/lub tylko z typu 3d i jeśli to konieczne wypełniacza, który nie jest składnikiem pokarmowym ani substancją toksyczną	5 % Cu całkowitej	Oznaczenie powinno zawierać: (1) nazwę(-y) komponentów miedziowych (2) nazwy czynników chelatujących, jeśli obecne	Miedź (Cu) całkowita Miedź (Cu) rozpuszczalna w wodzie, jeśli stanowi co najmniej 1/4 miedzi całkowitej Miedź (Cu) w postaci schelatowanej, jeśli obecna

▼B

1	2	3	4	5	6
3f	Roztwór nawozowy miedzi	Produkt otrzymywany przez rozpuszczenie w wodzie typów 3a i 3d lub tylko typu 3d	3 % Cu rozpuszczalnej w wodzie	Oznaczenie musi zawierać: (1) nazwę(-y) komponentów miedziowych (2) nazwy czynników chelatujących, jeśli obecne	Miedź (Cu) rozpuszczalna w wodzie Miedź (Cu) w postaci schelatowanej, jeśli obecna
3g	Tlenochlorek miedzi	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający jako składnik główny tlenochlorek miedzi [$Cu_2Cl(OH)_3$]	50 % Cu całkowitej Skład ziarnowy: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm – co najmniej 98 %		Miedź (Cu) całkowita
3h	Tlenochlorek miedzi w zawiesinie	Produkt otrzymywany poprzez wytworzenie zawiesiny z typu 3 g	17 % Cu całkowitej		Miedź (Cu) całkowita

▼M4

E.1.4. *Żelazo*

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
4a	Sól żelaza	Produkt otrzymywany chemicznie, zawierający jako składnik główny nieorganiczną sól żelaza	12 % Fe rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać nazwę anionu nieorganicznego	Żelazo (Fe) rozpuszczalne w wodzie
4b	Chelat żelaza	Produkt rozpuszczalny w wodzie otrzymywany w reakcji chemicznej żelaza z czynnikiem (-ami) chelatującym(-i), wymie-	5 % Fe rozpuszczalnego w wodzie, w tym zawartość frakcji schelatowanej co najmniej 80 %, a co najmniej 50 % żelaza rozpuszczalnego w wodzie jest schelatowane	Nazwa każdego z czynników chelatujących podanych w wykazie w załączniku I, sekcja E.3.1., które chelatują co najmniej 1 % żelaza rozpuszczalnego w wodzie	Żelazo (Fe) rozpuszczalne w wodzie. Żelazo (Fe) schelatowane przez każdy czynnik chelatujący, który jest zadeklarowany w nazwie

▼M4

1	2	3	4	5	6
		nionymi w wykazie w załączniku I, sekcja E.3	zadeklarowanym(-i) czynnikiem(-ami) chelatującym(-i)		typu i który można zidentyfikować oraz oznaczyć ilościowo według normy europejskiej
4c	Roztwór nawozowy żelaza	Produkt otrzymany przez rozpuszczenie typu 4a i/lub jednego z typów 4b w wodzie	2 % Fe rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać: 1) nazwę(-y) anionu(-ów) nieorganicznego(-ych); 2) nazwę każdego czynnika chelatującego, jeśli występuje, który chelatuje co najmniej 1 % żelaza (Fe) rozpuszczalnego w wodzie	Żelazo (Fe) rozpuszczalne w wodzie Żelazo (Fe) schelatowane, jeśli występuje Żelazo (Fe) schelatowane przez każdy czynnik chelatujący, który jest zadeklarowany w nazwie typu, i który można zidentyfikować oraz oznaczyć ilościowo według normy europejskiej

▼B

E.1.5. *Mangan*

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
5a	Sól manganu	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający jako składnik główny nieorganiczną sól manganu (Mn II)	17 % Mn rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać nazwę anionu związanego	Mangan (Mn) rozpuszczalny w wodzie
5b	Chelat manganu	Produkt rozpuszczalny w wodzie otrzymywany przez chemiczne związanie manganu z czynnikiem chelatującym	5 % Mn rozpuszczalnego w wodzie, z czego co najmniej 8/10 deklarowanej zawartości w postaci schelatowanej	Nazwa czynnika chelatującego	Mangan (Mn) rozpuszczalny w wodzie Mangan (Mn) w postaci schelatowanej

▼B

1	2	3	4	5	6
5c	Tlenek manganu	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający jako składnik główny tlenki manganu	40 % Mn całkowitego Skład ziarnowy: przesiew przez sito o wymiarach oczek 0,063 mm – co najmniej 80 %		Mangan (Mn) całkowity
5d	►C1 Nawóz manganowy ◄	Produkt otrzymywany w wyniku mieszania typów 5a i 5c	17 % Mn całkowitego	Oznaczenie powinno zawierać nazwy związków manganu	Mangan (Mn) całkowity Mangan (Mn) rozpuszczalny w wodzie, jeśli stanowi co najmniej 1/4 zawartości manganu całkowitego
5e	Roztwór nawozowy manganu	Produkt otrzymany przez rozpuszczenie w wodzie typów 5a i 5b lub tylko 5b	3 % Mn rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać: (1) nazwę(y) anionów nieorganicznych (2) nazwy czynników chelatujących, jeśli obecne	Mangan (Mn) rozpuszczalny w wodzie Mangan (Mn) w postaci schelatowanej, jeśli obecny

E.1.6. *Molibden*

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
6a	Molibdenian sodu	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający jako składnik główny molibdenian sodu	35 % Mo rozpuszczalnego w wodzie		Molibden (Mo) rozpuszczalny w wodzie
6b	Molibdenian amonu	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający jako składnik główny molibdenian amonu	50 % Mo rozpuszczalnego w wodzie		Molibden (Mo) rozpuszczalny w wodzie

▼B

1	2	3	4	5	6
6c	►C1 Nawóz molibdenowy ◄	Produkt otrzymywany w wyniku zmieszania typów 6a i 6b	35 % Mo rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać nazwy związków molibdenu	Molibden (Mo) rozpuszczalny w wodzie
6d	Roztwór nawozowy molibdenu	Produkt otrzymywany przez rozpuszczenie typów 6a i/lub 6b w wodzie	3 % Mo rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać nazwy zawartych związków molibdenu	Molibden (Mo) rozpuszczalny w wodzie

E.1.7. *Cynk*

Nr	Nazwa typu	Informacje dotyczące metody produkcji oraz składniki główne	Minimalna zawartość składników pokarmowych % (m/m) Informacje dotyczące sposobu wyrażania zawartości składników pokarmowych Inne wymagania	Pozostałe informacje dotyczące oznaczenia typu	Deklarowane składniki pokarmowe, ich formy i rozpuszczalności Inne kryteria
1	2	3	4	5	6
7a	Sól cynku	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający jako składnik główny nieorganiczną sól cynku	15 % Zn rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać nazwę anionu nieorganicznego	Cynk (Zn) rozpuszczalny w wodzie
7b	Chelat cynku	Produkt rozpuszczalny w wodzie otrzymywany przez chemiczne związanie cynku z czynnikiem chelatującym	5 % Zn rozpuszczalnego w wodzie, z czego co najmniej 8/10 deklarowanej zawartości w postaci schelatowanej	Nazwa czynnika chelatującego	Cynk (Zn) rozpuszczalny w wodzie Cynk (Zn) w postaci schelatowanej
7c	Tlenek cynku	Produkt otrzymywany chemicznie zawierający jako składnik główny tlenek cynku	70 % Zn całkowitego Skład ziarnowy: przesiew przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm – co najmniej 80 %		Cynk (Zn) całkowity
7d	►C1 Nawóz molibdenowy ◄	Produkt otrzymywany w wyniku zmieszania typów 7a i 7c	30 % Zn całkowitego	Oznaczenie powinno zawierać nazwy związków cynku	Cynk (Zn) całkowity Cynk (Zn) rozpuszczalny w wodzie, jeśli stanowi co najmniej 1/4 cynku (Zn) całkowitego

▼B

1	2	3	4	5	6
7e	Roztwór nawozowy cynku	Produkt otrzymywany przez rozpuszczenie w wodzie typów 7a i/lub 7b	3 % Cynku (Zn) rozpuszczalnego w wodzie	Oznaczenie powinno zawierać: (1) nazwę(-y) anionu(-ów) nieorganicznych; (2) nazwy czynników chelatujących, jeśli obecne	Cynk (Zn) rozpuszczalny w wodzie Cynk (Zn) w postaci schelatowanej, jeśli obecny

▼B

E.2. *Minimalna zawartość mikroskładników pokarmowych, % (m/m) nawozu*

E.2.1. *Stałe lub płynne mieszanki mikroskładników pokarmowych*

	Forma mikroskładnika pokarmowego	
	wyłącznie mineralna	schelatowana lub skompleksowana
Nazwa mikroskładnika pokarmowego		
Bor (B)	0,2	0,2
Kobalt (Co)	0,02	0,02
Miedź (Cu)	0,5	0,1
Żelazo (Fe)	2,0	0,3
Mangan (Mn)	0,5	0,1
Molibden (Mo)	0,02	-
Cynk (Zn)	0,5	0,1

Całkowita zawartość mikroskładników pokarmowych w mieszance stałej co najmniej: 5 % (m/m)

Całkowita zawartość mikroskładników pokarmowych w mieszance płynnej co najmniej: 2 % (m/m)

E.2.2. *Nawozy WE zawierające podstawowe i/lub drugorzędne składniki pokarmowe z dodatkiem mikroskładników pokarmowych, stosowane doglebowo*

	Do upraw polowych i użytków zielonych	Dla stosowania w ogrodnictwie
Bor (B)	0,01	0,01
Kobalt (Co)	0,002	-
Miedź (Cu)	0,01	0,002
Żelazo (Fe)	0,5	0,02
Mangan (Mn)	0,1	0,01
Molibden (Mo)	0,001	0,001
Cynk (Zn)	0,01	0,002

E.2.3. *Nawozy WE zawierające podstawowe i/lub drugorzędne składniki pokarmowe z dodatkiem mikroskładników pokarmowych, stosowane dolistnie*

Bor (B)	0,010
Kobalt (Co)	0,002
Miedź (Cu)	0,002
Żelazo (Fe)	0,020
Mangan (Mn)	0,010
Molibden (Mo)	0,001
Cynk (Zn)	0,002

▼M4

E.3. *Wykaz zatwierdzonych organicznych czynników chelatujących i kompleksujących*

Zatwierdzono poniższe substancje, pod warunkiem że odpowiadający im chelat składnika pokarmowego spełnia wymagania dyrektywy Rady 67/548/EWG ([1]).

E.3.1. *Czynniki chelatujące* ([2])

Kwasy albo sole sodowe, potasowe lub amonowe kwasów:

			Numer CAS kwasu ([3])
Kwas etylenodiaminotetraoctowy	EDTA	$C_{10}H_{16}O_8N_2$	60-00-4
►C1 Kwas 2-hydroksyetyloetylenodiaminotrioctowy ◄	HEEDTA	$C_{10}H_{18}O_7N_2$	150-39-0
Kwas dietylenotriaminopentaoctowy	DTPA	$C_{14}H_{23}O_{10}N_3$	67-43-6
Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksyfenylo)octowy]	[o,o] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$	1170-02-1
Kwas etylenodiamino-N-[(orto-hydroksyfenylo)octowy]N'-[(para-hydroksyfenylo) octowy]	[o,p] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$	475475-49-1
Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksy-metylofenylo)octowy]	[o,o] EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$	641632-90-8
Kwas etylenodiamino-N-[(orto-hydroksy-metylofenylo)octowy] N'-[(para-hydroksy-metylofenylo)octowy]	[o,p] EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$	641633-41-2
Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(5-karboksy-2-hydroksyfenylo) octowy]	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$	85120-53-2
Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy] oraz produkty jego kondensacji	EDDHSA	$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2$ + n* ($C_{12}H_{14}O_8N_2S$)	57368-07-7 i 642045-40-7

E.3.2. *Czynniki kompleksujące*

Wykaz zostanie opracowany.

▼M5

F. **Inhibitory nitryfikacji i ureazy**

Inhibitory ureazy i nitryfikacji wymienione w tabelach F.1 i F.2 poniżej mogą być dodawane do nawozów azotowych typów wymienionych w sekcjach A.1, B.1, B.2, B.3, C.1 i C.2 załącznika I z zastrzeżeniem następujących postanowień:

(1) przynajmniej 50 % całkowitej zawartości azotu w nawozie składa się z form azotu wymienionych w kolumnie 3;

([1]) Dz.U. 196 z 16.8.1967, str. 1.
([2]) Czynniki chelatujące mają być identyfikowane i oznaczane ilościowo według normy europejskiej, która obejmuje wspomniane czynniki chelatujące.
([3]) Tylko informacyjnie.

▼M5

(2) nie należą one do typów nawozów wymienionych w kolumnie 4.

Nawozom, do których został dodany inhibitor nitryfikacji wymieniony w tabeli F.1, dodaje się do oznaczenia typu słowa „z inhibitorem nitryfikacji ([oznaczenie typu inhibitora nitryfikacji])".

Nawozom, do których został dodany inhibitor ureazy wymieniony w tabeli F.2, dodaje się do oznaczenia typu słowa „z inhibitorem ureazy ([oznaczenie typu inhibitora ureazy])".

Osoba odpowiedzialna za wprowadzenie nawozu do obrotu zapewnia, że każde opakowanie jednostkowe oraz opakowanie zbiorcze zawiera możliwie najpełniejszą informację techniczną. Informacja ta ma pozwolić użytkownikowi w szczególności na ustalenie dawek i okresów stosowania nawozu w odniesieniu do danej uprawy.

Nowe inhibitory nitryfikacji lub ureazy mogą zostać włączone odpowiednio do tabel F.1 lub F.2 po ocenie danych technicznych przekazanych zgodnie z wytycznymi, które będą opracowane dla tych składników.

F.1. **Inhibitory nitryfikacji**

Nr	Oznaczenie typu i skład inhibitora nitryfikacji	Minimalna i maksymalna zawartość inhibitora jako procent masy całkowitego azotu obecnego jako azot w formie amoniaku i azotu mocznikowego	Typy nawozów UE, dla których inhibitor nie może być używany	Opis inhibitorów nitryfikacji, z którymi mieszanie jest dozwolone Dane dotyczące dopuszczalnych proporcji
1	2	3	4	5
1	Dicyjanodiamid ELINCS Nr 207-312-8	Minimalnie 2,25 Maksymalnie 4,5		

F.2. **Inhibitory ureazy**

Nr	Oznaczenie typu i skład inhibitora ureazy	Minimalna i maksymalna zawartość inhibitora jako procent masy całkowitego azotu obecnego jako azot mocznikowy	Typy nawozów UE, dla których inhibitor nie może być używany	Opis inhibitorów ureazy, z którymi mieszanie jest dozwolone Dane dotyczące dopuszczalnych proporcji
1	2	3	4	5
1	Triamid N-(n-butylo-)tiofosforowy (NBPT) ELINCS nr 435-740-7	Minimalnie 0,09 Maksymalnie 0,20		

▼B

ZAŁĄCZNIK II

TOLERANCJE

Tolerancje zawarte w niniejszym załączniku są wartościami ujemnymi wyrażonymi w procentach obliczonych masowo.

Dopuszczalna tolerancja w stosunku do deklarowanej zawartości składników pokarmowych dla różnych typów nawozów WE jest następująca:

1. **Tolerancja dla nawozów prostych zawierających podstawowe składniki pokarmowe wyrażana jest jako wartość bezwzględna, w procentach obliczonych masowo, w przeliczeniu na: N, P_2O_5, K_2O, MgO, Cl**

1.1. *Nawozy azotowe*

azotan wapnia	0,4
azotan wapniowo-magnezowy	0,4
azotan sodu	0,4
saletra chilijska	0,4
cyjanamid wapnia	1,0
cyjanamid wapnia azotowany	1,0
siarczan amonu	0,3
azotan amonu lub azotan amonu z wypełniaczem	
— do 32 % N włącznie	0,8
— powyżej 32 % N	0,6
siarczanoazotan amonu	0,8
siarczanoazotan magnezu	0,8
nawóz azotowy z zawartością magnezu	0,8
mocznik	0,4
zawiesina azotanu wapnia	0,4
roztwór nawozu azotowego z ureaformem	0,4
zawiesina nawozu azotowego z ureaformem	0,4
siarczan mocznikowo-amonowy	0,5
roztwór nawozu azotowego	0,6
roztwór saletrzano-mocznikowy	0,6

1.2. *Nawozy fosforowe*

Tomasyna

— deklaracja wyrażona jako przedział liczbowy 2 % (m/m)	0,0
— deklaracja wyrażona w postaci jednej liczby	1,0

Inne nawozy fosforowe

Rozpuszczalność P_2O_5, w:	(numer typu nawozu wg załącznika I)	
— kwasie nieorganicznym	(3, 6, 7)	0,8
— kwasie mrówkowym	(7)	0,8
— obojętnym roztworze cytrynianu amonu	(2a, 2b, 2c)	0,8
— zasadowym roztworze cytrynianu amonu	(4, 5, 6)	0,8
— wodzie	(2a, 2b, 3)	0,9
	(2c)	1,3

▼B

1.3. *Nawozy potasowe*

sól potasowa surowa (kainit)	1,5
surowa sól potasowa wzbogacona	1,0
chlorek potasu:	
— do 55 % K_2O włącznie	1,0
— ponad 55 % K_2O	0,5
chlorek potasu z dodatkiem soli magnezu	1,5
siarczan potasu	0,5
siarczan potasu zawierający sole magnezowe	1,5

1.4. *Inne składniki*

chlorki	0,2

2. **Wieloskładnikowe nawozy nieorganiczne zawierające podstawowe składniki pokarmowe**

2.1. *Składniki pokarmowe*

N	1,1
P_2O_5	1,1
K_2O	1,1

2.2. *Całkowite ujemne odchylenia od wartości deklarowanych*

nawozy dwuskładnikowe	1,5
nawozy trójskładnikowe	1,9

3. **Składniki drugorzędne w nawozach**

Dopuszczalne tolerancje w odniesieniu do deklarowanej zawartości wapnia, magnezu, sodu i siarki powinny wynosić 1/4 ich deklarowanej zawartości jednak nie więcej niż 0,9 % dla CaO, MgO, Na_2O i SO_3, t.j. 0,64 dla Ca, 0,55 dla Mg, 0,67 dla Na i 0,36 dla S (w odniesieniu do wartości bezwzględnej).

4. **Mikroskładniki pokarmowe w nawozach**

Dopuszczalna tolerancja w odniesieniu do deklarowanych zawartości mikroskładników pokarmowych powinna wynosić:

— 0,4 % (w odniesieniu do wartości bezwzględnej) dla zawartości powyżej 2 %,

— 1/5 wartości deklarowanej przy zawartości nieprzekraczającej 2 %.

Dopuszczalna tolerancja w przypadku deklarowania kilku form azotu lub kilku rozpuszczalności P_2O_5 wynosi 1/10 całkowitej zawartości danego składnika pokarmowego w nawozie, jednak nie więcej niż 2 % (m/m) i pod warunkiem, że całkowita zawartość składnika mieści się w granicach określonych w załączniku I i wymienionej wyżej tolerancji.

▼B

ZAŁĄCZNIK III

WYMAGANIA TECHNICZNE DLA NAWOZÓW O WYSOKIEJ ZAWARTOŚCI AZOTU NA BAZIE AZOTANU AMONU

1. **Właściwości i ich wartości graniczne dla nawozów prostych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.**

1.1. *Porowatość (retencja oleju)*

Retencja oleju w nawozie, który wcześniej poddano dwu cyklom termicznym o temperaturze w granicach od 25 do 50 °C, i który odpowiada wymaganiom określonym w części 2 sekcji 3 niniejszego załącznika, nie może przekraczać 4 % masowych.

1.2. *Składniki palne*

Procent wagowy materiału palnego, w przeliczeniu na węgiel, nie może przekraczać 0,2 % dla nawozów o zawartości azotu co najmniej 31,5 % masowych i nie może przekraczać 0,4 % dla nawozów o zawartości azotu co najmniej 28 %, ale mniej niż 31,5 % masowych.

1.3. *pH*

Roztwór 10 g nawozu w 100 ml wody musi mieć pH co najmniej niż 4,5.

1.4. *Uziarnienie*

Nie więcej niż 5 % masowych nawozu powinno przechodzić przez sito o wymiarach oczka 1 mm, a nie więcej niż 3 % masowych powinno przechodzić przez sito o wymiarach oczka 0,5 mm.

1.5. *Chlor*

Maksymalną zawartość chloru ustala się na 0,02 % masowych.

1.6. *Metale ciężkie*

W procesie produkcji nie wolno rozmyślnie stosować dodatku metali ciężkich, a jakiekolwiek śladowe ich ilości powstałe przypadkowo w procesie nie powinny przekroczyć poziomu ustalonego przez Komitet.

Zawartość miedzi nie może być wyższa niż 10 mg/kg.

Dla innych metali ciężkich nie ustalono zawartości granicznych.

2. **Opis testu odporności na detonację w odniesieniu do nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu**

Test należy przeprowadzić na reprezentatywnej próbce nawozu. Przed badaniem odporności na detonację całą masę próbki należy poddać pięciu cyklom termicznym zgodnie z warunkami podanymi w części 3 sekcji 3 niniejszego załącznika.

Nawóz należy poddać testowi odporności na detonację w poziomej rurze stalowej w następujących warunkach:

— rura stalowa bez szwu,

— długość rury co najmniej: 1 000 mm,

— nominalna średnica zewnętrzna: co najmniej 114 mm,

— nominalna grubość ścianki: co najmniej 5 mm,

— pobudzacz: rodzaj i masa pobudzacza powinny być tak dobrane by spowodować maksymalne ciśnienie detonacyjne wywierane na próbkę celem określenia jej podatności na przenoszenie detonacji,

— temperatura badania: 15–25 °C,

— ołowiane cylindry wskaźnikowe do wykrywania detonacji: średnica 50 mm, wysokość 100 mm,

— umieszczone w odstępach co 150 mm poziomo pod rurą. Badanie należy przeprowadzić dwukrotnie. Test uważa się za rozstrzygający, gdy w obu badaniach jeden lub więcej nośnych cylindrów ołowianych uległ zgnieceniu o mniej niż 5 %.

▼B

3. **Metody sprawdzania zgodności z wartościami granicznymi podanymi w załącznikach III-1 i III-2**

Metoda 1

Metody stosowania cykli termicznych

1. **Zakres i dziedzina zastosowania**

Niniejszy dokument określa procedury stosowania cykli termicznych przed wykonaniem oznaczania retencji oleju dla nawozów prostych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu oraz testu odporności na detonację dla nawozów prostych i wieloskładnikowych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

Metody zamkniętych cykli termicznych, zgodne z opisem w niniejszej sekcji, uważane są za wystarczające symulacje warunków, które należy uwzględniać w zakresie stosowania tytułu II, rozdziału IV, jednakże metody te niekoniecznie odtwarzają wszystkie warunki zachodzące podczas transportu i przechowywania.

2. **Cykle termiczne wymienione w załączniku III-1**

2.1. *Dziedzina zastosowania*

Niniejsza procedura dotyczy cykli termicznych stosowanych przed oznaczaniem retencji oleju w nawozie.

2.2. *Zasada i definicja*

Podgrzać próbkę w kolbie Erlenmeyera od temperatury otoczenia do temperatury 50 °C i utrzymywać w tej temperaturze przez dwie godziny (faza w 50 °C). Następnie schłodzić próbkę do temperatury 25 °C i pozostawić w tej temperaturze na dwie godziny (faza w 25 °C). Kombinacja następujących po sobie faz w 50°C i w 25 °C stanowi jeden cykl termiczny. Po poddaniu badanej próbki dwu cyklom termicznym, przechowuje się ją w temperaturze 20 ± 3 °C w celu oznaczenia retencji oleju.

2.3. *Aparatura*

Standardowa aparatura laboratoryjna, a w szczególności:

— łaźnie wodne z termostatem ustawionym odpowiednio na 25 (± 1) i 50 (± 1) °C,

— kolby Erlenmeyera o pojemności 150 ml każda.

2.4. *Sposób postępowania*

Umieścić każdą badaną próbkę o masie 70 (± 5) g w kolbie Erlenmeyera, którą następnie zamknąć korkiem.

Co dwie godziny przekładać kolby z łaźni wodnej o temperaturze 50 °C do łaźni o temperaturze 25 °C i odwrotnie.

Utrzymywać wodę w każdej łaźni w stałej temperaturze i ciągłym ruchu, szybko mieszając, aby zapewnić utrzymanie poziomu wody nad poziomem próbek. Korki okryć kołpakami z gumowej pianki, aby zapobiec kondensacji.

3. **Cykle termiczne stosowane zgodnie z załącznikiem III-2**

3.1. *Dziedzina zastosowania*

Niniejsza procedura dotyczy stosowania cykli termicznych przed wykonaniem testu wybuchowości.

3.2. *Zasada i definicja*

Próbkę umieścić w wodoszczelnym naczyniu i podgrzać od temperatury otoczenia do temperatury 50 °C i utrzymywać w tej temperaturze przez 1 godzinę (faza w 50°C). Następnie ochłodzić próbkę do temperatury 25 °C i utrzymywać w tej temperaturze przez godzinę (faza w 25 °C). Kombinacja następujących po sobie faz w 50 °C i w 25 °C stanowi jeden cykl termiczny. Po poddaniu wymaganej liczbie cykli termicznych, przechowuje się badaną próbkę w temperaturze 20 ± 3 °C do czasu przeprowadzenia testu detonacyjnego.

▼B

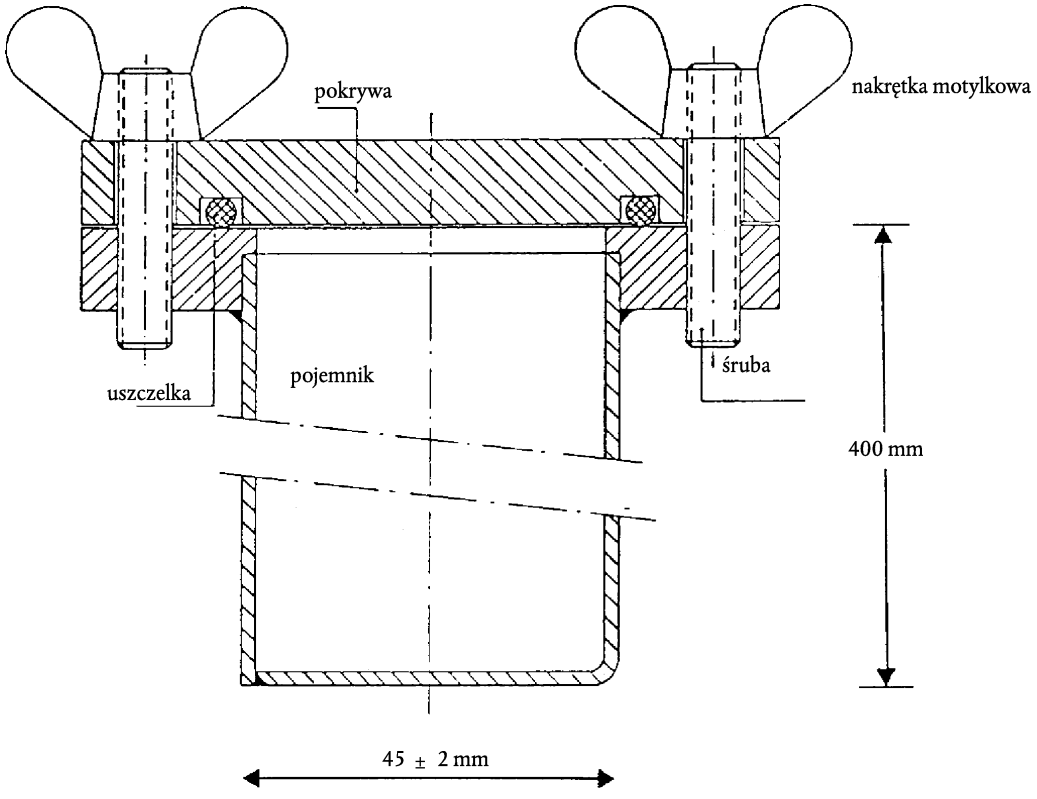
3.3. *Aparatura-*

— Łaźnia wodna termostatowana w zakresie temperatur od 20 do 51 °C o minimalnej szybkości ogrzewania i chłodzenia równej 10 °C/h albo dwie łaźnie wodne, jedna o temperaturze 20 °C, a druga 51 °C. Wodę w łaźni(-ach) należy stale mieszać; pojemność łaźni powinna być wystarczająco duża, by zapewnić wystarczającą cyrkulację wody.

— Pojemnik ze stali nierdzewnej, całkowicie wodoszczelny, zaopatrzony wewnątrz w termoelement. Zewnętrzna szerokość pojemnika powinna wynosić 45 (± 2) mm, a grubość ścianki 1,5 mm (patrz: rys. 1). Wysokość i długość pojemnika można tak dobrać, by odpowiadały wymiarom łaźni wodnej, np. długość 600 mm, wysokość 400 mm.

3.4. *Sposób postępowania*

Włożyć określoną ilość nawozu, wystarczającą do przeprowadzenia pojedynczej detonacji, do pojemnika i zamknąć jego pokrywę. Umieścić pojemnik w łaźni wodnej. Podgrzać wodę do temperatury 51 °C i zmierzyć temperaturę w środku próbki nawozu. Godzinę po osiągnięciu wewnątrz próbki temperatury 50 °C, wodę ochłodzić. W godzinę po obniżeniu wewnątrz próbki temperatury do 25 °C podgrzać wodę by rozpocząć drugi cykl. W przypadku korzystania z dwu łaźni wodnych, przenosić pojemnik z łaźni do łaźni po każdym okresie podgrzewania/ochładzania.



Rysunek 1

▼B

Metoda 2

Oznaczanie retencji oleju

1. **Zakres i dziedzina zastosowania**

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania retencji oleju przez nawozy proste o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

Metoda ta ma zastosowanie zarówno dla nawozów sypkich, jak i granulowanych, niezawierających substancji rozpuszczalnych w oleju.

2. **Definicja**

Retencja oleju przez nawóz: ilość oleju zatrzymywana przez nawóz, oznaczona w określonych warunkach roboczych i wyrażona jako procent masy.

3. **Zasada**

Całkowite zanurzenie badanej porcji nawozu w oleju napędowym na określony czas, a następnie odsączenie nadmiaru oleju w określonych warunkach. Pomiar przyrostu masy badanej porcji nawozu.

4. **Odczynnik**

Olej napędowy

Lepkość maksymalna: 5 mPas w 40 °C

Gęstość: 0,8 do 0,85 g/ml w 20 °C

Zawartość siarki: ≤ 1,0 % (m/m)

Popiół: ≤ 0,1 % (m/m)

5. **Aparatura**

Standardowa aparatura laboratoryjna i:

5.1 Waga o dokładności ważenia do 0,01 g.

5.2. Zlewki o pojemności 500 ml.

5.3. Lejek z tworzywa sztucznego, najlepiej o ściankach cylindrycznych w górnej części, o średnicy około 200 mm.

5.4. Sito kontrolne o oczkach 0,5 mm, dopasowane do lejka (5.3).

Uwaga: Rozmiary lejka i sita powinny być tak dobrane, by tylko kilka granulek leżało jedna na drugiej, a olej napędowy można było łatwo odsączyć.

5.5. Bibuła filtracyjna, marszczona, miękka, o gramaturze 150 g/m^2.

5.6. Bibuła chłonna (jakość laboratoryjna).

6. **Sposób postępowania**

6.1. W krótkim odstępie czasu przeprowadza się dwa oddzielne oznaczenia, jedno po drugim, na różnych porcjach tej samej badanej próbki.

6.2. Usunąć cząstki mniejsze niż 0,5 mm przy użyciu sita kontrolnego (5.4). Zważyć z dokładnością do 0,01 grama około 50 g badanej próbki w zlewce (5.2). Dodać tyle oleju napędowego (sekcja 4), by całkowicie pokryć granulki i ostrożnie zamieszać, aby mieć pewność, że powierzchnia wszystkich granulek jest całkowicie zwilżona. Przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i pozostawić na jedną godzinę w temperaturze 25 (± 2) °C.

6.3. Przesączyć całą zawartość zlewki przez lejek (5.3) wyposażony w sito kontrolne (5.4). Część próbki, zatrzymaną na sicie, pozostawić na nim na jedną godzinę, aby nadmiar oleju mógł spłynąć.

6.4. Rozłożyć na równej powierzchni dwa arkusze bibuły filtracyjnej (5.5) (około 500 × 500 mm) jeden na drugim; zagiąć cztery brzegi obydwu arkuszy bibuły filtracyjnej na szerokości 40 mm w górę, aby zapobiec staczaniu się granulek nawozu z bibuły. Umieścić dwie warstwy

▼B

bibuły chłonnej (5.6) na środku bibuły filtracyjnej. Wysypać całą zawartość sita kontrolnego (5.4) na powierzchnię bibuły pochłaniającej i rozprowadzić granulki równą warstwą za pomocą miękkiej, płaskiej szczoteczki. Po dwu minutach unieść jedną stronę bibuły pochłaniającej i przenieść granulki na leżącą pod spodem bibułę filtracyjną, poczym rozprowadzić je równą warstwą na powierzchni bibuły filtracyjnej.za pomocą szczoteczki. Przykryć nałożoną warstwę granulek badanej próby drugim arkuszem bibuły filtracyjnej, także z zagiętymi do góry brzegami, i kolistymi ruchami, lekko naciskając przetaczać granulki między bibułami. Po każdych ośmiu kolistych ruchach przerwać tę czynność i podniósłszy krawędź bibuły przesunąć w kierunku środka granulki, które znalazły się na skraju arkusza dolnej bibuły. Przestrzegać następującego sposobu postępowania: wykonać cztery pełne ruchy koliste, najpierw zgodnie z ruchem wskazówek zegara, a następnie w kierunku przeciwnym. Potem przesunąć granulki do środka arkusza jak opisano powyżej. Tę procedurę należy powtórzyć trzykrotnie (24 ruchy koliste, brzegi unoszone dwukrotnie). Ostrożnie włożyć nowy arkusz bibuły filtracyjnej między arkusz dolny a górny i poprzez uniesienie brzegów arkusza górnego pozwolić, aby granulki nawozu stoczyły się na ten nowy arkusz. Przykryć warstwę granulek nowym arkuszem bibuły filtracyjnej i powtórzyć tę samą procedurę, jak opisano powyżej. Natychmiast po ukończeniu przetaczania granulek przesypać je do wytarowanego naczynia i zważyć z dokładnością do 0,01 g celem oznaczenia masy zatrzymanego oleju napędowego.

6.5. *Powtórzenie procedury przetaczania i powtórne ważenie*

Jeśli ilość oleju napędowego zatrzymanego w porcji badanej próbki okaże się większa niż 2 g, należy umieścić porcję na świeżej bibule filtracyjnej i powtórzyć procedurę przetaczania, podnosząc rogi zgodnie z opisem w sekcji 6.4 (dwa razy ośmiokrotne ruchy koliste, raz podnoszenie). Następnie powtórnie zważyć porcję.

7. **Wyrażanie wyników**

7.1. *Sposób obliczania i wzór*

Retencję oleju, z każdego oznaczenia (6.1), wyrażoną jako procent masy przesianej porcji, oblicza się ze wzoru:

$$\text{Retencja oleju} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

gdzie:

m_1 – masa przesianej części badanej próbki, g (6.2),

m_2 – masa badanej porcji zgodnie z sekcją 6.4 lub 6.5, jako wynik ostatniego ważenia, g.

Jako wynik przyjąć średnią arytmetyczną dwóch oddzielnych oznaczeń.

Metoda 3

Oznaczanie składników palnych

1. **Zakres i dziedzina zastosowania**

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania materiału palnego zawartego w nawozie prostym o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

2. **Zasada**

Dwutlenek węgla, pochodzący z wypełniaczy nieorganicznych, usuwa się za pomocą kwasu. Związki organiczne utlenia się za pomocą mieszaniny kwasu chromowego i siarkowego. Powstający dwutlenek węgla jest pochłaniany przez roztwór wodorotlenku baru. Wytrącony osad rozpuszcza się w roztworze kwasu chlorowodorowego, którego nadmiar odmiareczkowuje się roztworem wodorotlenku sodu.

▼B

3. **Odczynniki**

3.1. Trójtlenek chromu (VI) $Cr_2 O_3$, czysty do analiz (cz.d.a.)

3.2. Kwas siarkowy, 60 % objętościowych: wlać 360 ml wody do zlewki o pojemności jednego litra i dodać ostrożnie 640 ml kwasu siarkowego (gęstość w 20 °C = 1,83 g/ml).

3.3. Azotan srebra: roztwór o stężeniu 0,1 mol/l

3.4. *Wodorotlenek baru*

Odważyć 15 g wodorotlenku baru [$Ba(OH)_{2x}8H_2O$] i całkowicie rozpuścić w gorącej wodzie. Ostudzić i przelać do kolby o pojemności jednego litra. Dopełnić do kreski i wymieszać. Przesączyć przez sączek z bibuły karbowanej.

3.5. Kwas chlorowodorowy: roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l.

3.6. Wodorotlenek sodu: roztwór mianowany o stężeniu 0,1 mol/l.

3.7. Błękit bromofenolowy: roztwór wodny o stężeniu 0,4 g/l.

3.8. Fenolftaleina: roztwór 2 g/l alkoholu etylowego (60 % objętościowych).

3.9. Wapno sodowane: uziarnienie 1,0 do 1,5 mm.

3.10. Woda zdemineralizowana, świeżo przegotowana celem usunięcia dwutlenku węgla.

4. **Aparatura**

4.1. Standardowy sprzęt laboratoryjny, a w szczególności:

— tygiel filtracyjny z płytką ze spiekanego szkła, o pojemności 15 ml; średnica płytki: 20 mm; całkowita wysokość: 50 mm; porowatość 4 (średnica porów od 5 do 15 μm),

— zlewka o pojemności 600 ml.

4.2. Źródło sprężonego azotu.

4.3. Aparat złożony z następujących części połączonych, w miarę możliwości, za pomocą szlifów kulistych *(patrz: rysunek 2).*

4.3.1. Rurka absorpcyjna A o długości około 200 mm i średnicy 30 mm, napełniona wapnem sodowanym (3.9) utrzymywanym w miejscu za pomocą zatyczek z włókna szklanego.

4.3.2. Kolba reakcyjna B okrągłodenna, z boczną szyjką, o pojemności 500 ml.

4.3.3. Kolumna rektyfikacyjna Vigreux o długości około 150 mm (C').

4.3.4. Chłodnica z podwójnym płaszczem C, o długości 200 mm (C).

4.3.5. Płuczka Drechsela D, pochłaniająca nadmiar kwasu w procesie destylacji.

4.3.6. Łaźnia lodowa E do chłodzenia płuczki Drechsela.

4.3.7. Płuczki absorpcyjne F_1 i F_2 o średnicy od 32 do 35 mm, w których rozdzielacz gazu zawiera krążek o średnicy 10 mm ze szkła spiekanego o niskiej porowatości.

4.3.8. Pompa ssąca i przyrząd regulujący ssanie G, składający się z elementu szklanego w kształcie litery T, umieszczony w obiegu, którego boczne ramię przyłączone do cienkiej rurki kapilarnej za pomocą krótkiego węża gumowego zaopatrzonego w zaciskacz śrubowy.

Uwaga: Stosowanie wrzącego roztworu kwasu chromowego w aparacie pod obniżonym ciśnieniem jest działaniem niebezpiecznym i wymaga zachowania odpowiedniej ostrożności.

5. **Sposób postępowania**

5.1. *Próbka do analizy*

Zważyć około 10 g azotanu amonu z dokładnością do 0,001 g.

▼B

5.2. *Usuwanie węglanów*

Umieścić próbkę do analizy w kolbie reakcyjnej B. Dodać 100 ml H_2SO_4 (3.2). Rozpuścić granulki w ciągu 10 min, w temperaturze otoczenia. Zmontować aparaturę jak wskazano na rysunku: przyłączyć jeden koniec rurki absorpcyjnej (A) do źródła azotu (4.2) za pośrednictwem jednokierunkowego urządzenia przepływowe zawierające równoważnik ciśnienia wynoszący 5 do 6 mm rtęci, a drugi koniec do rurki kapilarnej wchodzącej do kolby reakcyjnej. Umieścić w odpowiednim miejscu kolumnę rektyfikacyjną Vigreux (C') i chłodnicę (C) z dopływem wody chłodzącej. Uregulować dopływ azotu ustawiając jego przepływ przez roztwór na umiarkowanym poziomie, doprowadzić roztwór do temperatury wrzenia i odgrzewać przez dwie minuty. Po upływie tego czasu nie powinny się już wydzielać pęcherzyki dwutlenku węgla. Jeśli okaże się, że wydzielanie się pęcherzyków nie ustało należy kontynuować ogrzewanie przez 30 min. Roztwór pozostawić na co najmniej 20 min do ochłodzenia, utrzymując przepływ azotu.

Zakończyć montowanie aparatu, jak pokazano na rysunku, przyłączając rurki chłodnicy do płuczki Drechsela (D), a płuczkę do płuczek absorpcyjnych F_1 i F_2. Podczas wykonywania montażu aparatu azot powinien przez cały czas przepływać przez roztwór. Szybko wprowadzić 50 ml roztworu wodorotlenku baru (3.4) do każdej z płuczek absorpcyjnych (F_1 i F_2).

Przedmuchiwać zestaw strumieniem azotu przez około 10 minut. Roztwór w płuczkach musi pozostać klarowny. Jeżeli tak nie jest, należy powtórzyć proces usuwania węglanów.

5.3. *Utlenianie i absorpcja*

Po odłączeniu dopływu azotu, dodać natychmiast przez boczną szyjkę kolby reakcyjnej (B) 20 g trójtlenku chromu (3.1) i 6 ml. roztworu azotanu srebra (3.3). Podłączyć aparat do pompy ssącej i uregulować przepływ azotu tak, by równomierny strumień pęcherzyków przechodził przez naczyńka absorpcyjne ze spiekanego szkła F_1 i F_2.

Podgrzać kolbę reakcyjną (B) do wrzenia cieczy i utrzymać w stanie wrzenia przez 1,5 godz ([1]). Może okazać się konieczne wyregulowanie zaworu ssącego (G), aby sterować przepływem azotu, ponieważ istnieje możliwość blokowania płytek ze spieku szklanego przez wytrącony w czasie badania węglan baru. Przebieg procesu jest zadowalający, gdy roztwór wodorotlenku baru w płuczce F_2 pozostaje klarowny. W przeciwnym przypadku test należy powtórzyć. Przerwać podgrzewanie i rozebrać aparat. Celem usunięcia wodorotlenku baru przemyć rurki ze spiekiem (3.10) zarówno wewnątrz, jak i z zewnątrz i zebrać popłuczyny w odpowiedniej płuczce. Umieścić rurki kolejno w zlewce o pojemności 600 ml, która będzie następnie stosowana w toku oznaczenia.

Natychmiast przesączyć pod próżnią najpierw zawartość płuczki F_2, a następnie płuczki F_1, używając do tego celu tygla filtracyjnego ze spiekiem szklanym. Zebrać osad spłukując płuczki wodą (3.10) i umyć tygle 50 ml tej samej wody. Umieścić tygiel filtracyjny w zlewce o pojemności 600 ml i dodać około 100 ml przegotowanej wody (3.10). Wlać 50 ml przegotowanej wody do każdego z płuczek i przepuszczać przez nie azot w ciągu 5 min. Wodę dołączyć do wody w zlewce. Powtórzyć tę operację jeszcze raz, by mieć pewność, płuczki zostały dokładnie wymyte.

5.4. *Oznaczanie węglanów pochodzących z materiału organicznego*

Do zawartości zlewki dodać 5 kropli fenolftaleiny (3.8). Roztwór zabarwi się na kolor czerwony. Dodawać kroplami kwasu chlorowodorowy (3.5), kropla po kropli, do momentu zaniku różowego koloru cieczy. Zamieszać starannie roztwór w zlewce z tyglem celem sprawdzenia, czy nie pojawi się ponownie kolor różowy. Dodać 5 kropli błękitu bromofenolowego (3.7) i miareczkować kwasem chlorowodorowym (3.5) do uzyskania żółtego zabarwienia. Dodać jeszcze 10 ml kwasu chlorowodorowego.

([1]) Półtoragodzinny czas reakcji jest wystarczający w gprzypadku większości substancji organicznych w gobecności azotanu srebra jako katalizatora.

▼B

Ogrzać roztwór do wrzenia i utrzymać w tym stanie maksymalnie przez 1 min. Sprawdzić ostrożnie, czy osad się rozpuścił.

Zostawić próbkę do ochłodzenia i odmiareczkować nadmiar kwasu roztworem wodorotlenku sodu (3.6).

6. **Ślepa próba**

Przeprowadzić ślepą próbę według tej samej procedury i stosując te same ilości odczynników.

7. **Wyrażanie wyników**

Zawartość składników palnych (C), w przeliczeniu na węgiel, jako procent masy próbki, oblicza się ze wzoru:

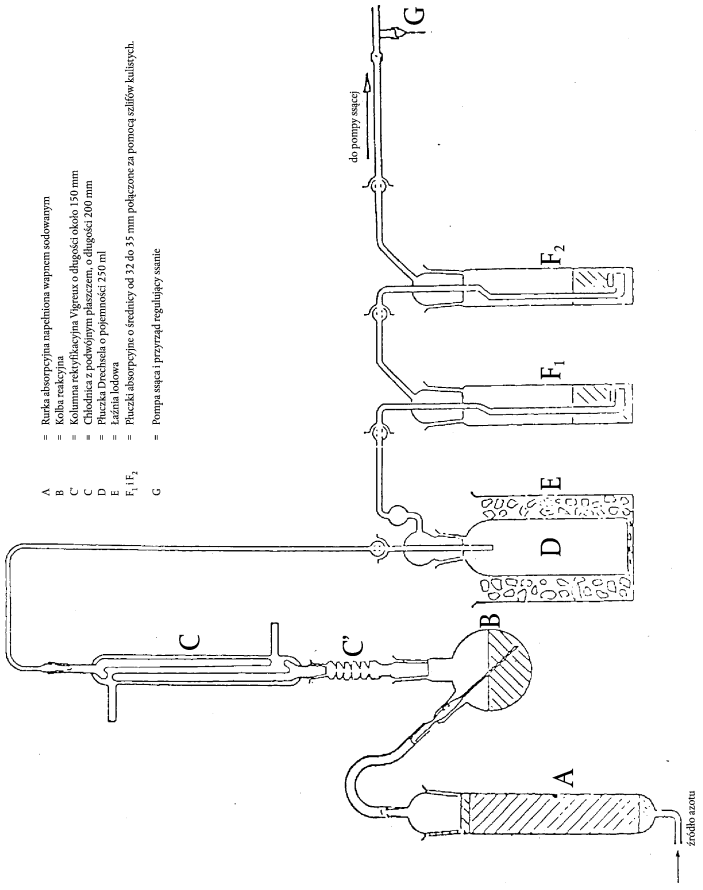
$$C\ \% = 0,06 \times \frac{V_1 - V_2}{E}$$

gdzie:

E = masa próbki wziętej do oznaczania, g.

V_1 = całkowita objętość kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1 mol/l dodanego po *zmianie zabarwienia fenolftaleiny, ml.*

V_2 = objętość 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu zużytego do odmiareczkowania *nadmiaru kwasu, ml.*



Rysunek 2

▼B

Metoda 4

Oznaczenie wartości pH

1. **Zakres i dziedzina zastosowania**

Niniejszy dokument określa procedurę pomiaru wartości pH roztworu nawozu prostego o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

2. **Zasada**

Pomiar pH roztworu azotanu amonu za pomocą pehametru.

3. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla.

3.1. *Roztwór buforowy pH 6,88 w temperaturze 20 °C*

Rozpuścić 3,40 ± 0,01 g diwodorofosforanu potasu (KH_2PO_4) w około 400 ml wody. Następnie rozpuścić 3,55 ± 0,01 g wodorofosforanu sodu (Na_2HPO_4) w około 400 ml wody. Przenieść obydwa roztwory ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 000 ml, dopełnić do kreski i wymieszać. Roztwór przechowywać w szczelnym naczyniu.

3.2. *Roztwór buforowy pH 4,00 w temperaturze 20 °C*

Rozpuścić 10,21 ± 0,01 g wodoroftalanu potasu ($KHC_8O_4H_4$) w wodzie i przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 000 ml. Uzupełnić do kreski i wymieszać.

Roztwór przechowywać w hermetycznym naczyniu.

3.3. Do oznaczania pH można stosować także handlowy roztwór buforowy.

4. **Aparatura**

Pehametr, wyposażony w elektrody, szklaną i kalomelową lub ich odpowiedniki, czułość 0,05 jednostek pH.

5. **Sposób postępowania**

5.1. *Kalibracja pehametru*

Wykalibrować pehametr (4) w temperaturze 20 (± 0,01) °C, stosując roztwory buforowe (3.1), (3.2) lub (3.3). Nad powierzchnią roztworu przepuszczać powoli strumień azotu i utrzymywać go w czasie całego testu.

5.2. *Oznaczanie*

Wlać 100,0 ml wody na 10 (± 0,01) g badanej próbki do zlewki o pojemności 250 ml. Usunąć substancje nierozpuszczalne przez filtrowanie, dekantację lub odwirowanie. Zmierzyć wartość pH klarownego roztworu w temperaturze 20 (± 0,01) °C, zgodnie z procedurą taką, jak dla kalibracji pehametru.

6. **Wyrażanie wyników**

Wyrazić wyniki w postaci jednostek pH, z dokładnością do 0,1 jednostki i podać temperaturę w której wykonano oznaczanie.

Metoda 5

Oznaczanie uziarnienia

1. **Zakres i dziedzina zastosowania**

Ten dokument określa procedurę testu przesiewania prostego nawozu azotowego o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

▼B

2. **Zasada**

Próbkę przesiewa się ręcznie lub mechanicznie przez zestaw trzech sit. Należy odnotować masę zatrzymaną na każdym sicie i obliczyć w procentach ilość materiału przesianego przez odpowiednie sita.

3. **Aparatura**

3.1 Sita kontrolne o średnicy 200 mm, tkane z drutu, z oczkami o standardowej wielkości odpowiednio 2 mm, 1 mm i 0,5 mm, pokrywa oraz naczynie zbierające.

3.2 Waga o dokładności ważenia do 0,1 g.

3.3 Mechaniczna wytrząsarka sit (jeśli jest dostępna) umożliwiająca wprowadzanie badanej próbki w ruch zarówno pionowy, jak i poziomy.

4. **Sposób postępowania**

4.1. Próbę podzielić na porcje reprezentatywne po około 100 g.

4.2. Zważyć jedną z tych porcji z dokładnością do 0,1 g.

4.3. Ustawić komplet sit w rosnącej kolejności; naczynie zbierające, sito 0,5 mm, sito 1 mm, sito 2 mm; umieścić badaną porcję na górnym sicie i założyć pokrywę.

4.4. Wstrząsać ręcznie lub mechanicznie zarówno w kierunku pionowym, jak i poziomym; jeśli oznaczenie wykonuje się ręcznie, postukiwać od czasu do czasu. Przesiewać przez 10 minut albo do czasu, gdy ilość przesiewu przez każde sito w ciągu minuty będzie mniejsza niż 0,1 g.

4.5. Usuwać kolejno sita z zestawu i zbierać materiał na nich zatrzymany, w razie potrzeby zmieść miękką szczotką materiał zatrzymany na spodzie sita.

4.6. Zważyć materiał zatrzymany na każdym sicie i zebrany w naczyniu zbierającym z dokładnością do 0,1 g.

5. **Ocena wyników**

5.1. Przeliczyć masy frakcji na procenty w stosunku do sumy mas wszystkich frakcji (nie w stosunku do pierwotnej wielkości próby).

Obliczyć udział procentowy materiału zebranego w naczyniu zbierającym (tj. < 0,5 mm): A %

Obliczyć udział procentowy materiału pozostałego na sicie 0,5 mm: B %

Obliczyć udział procentowy materiału przesianego przez sito 1 mm: (A + B) %

Suma mas frakcji nie powinna różnić się więcej niż 2 % od masy wziętej do oznaczania.

5.2. Należy przeprowadzić co najmniej dwa oddzielne oznaczenia, a poszczególne wyniki nie powinny się różnić więcej niż: dla A o 1,0 % wartości bezwzględnej, dla B o 1,5 % wartości bezwzględnej. Jeśli jest inaczej, oznaczanie należy powtórzyć.

6. **Wyrażanie wyników**

Podać średnią arytmetyczną dwu otrzymanych wartości dla A i A + B.

Metoda 6

Oznaczenie zawartości chloru (jako jonu chlorkowego)

1. **Zakres i dziedzina zastosowania**

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania zawartości chloru (jako jonu chlorkowego) w nawozie prostym o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

▼B

2. **Zasada**

Jony chlorkowe rozpuszczone w wodzie oznacza się za pomocą miareczkowania potencjometrycznego azotanem srebra w środowisku kwaśnym.

3. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca jonów chlorkowych.

3.1. Aceton AR.

3.2. Stężony kwas azotowy (gęstość w 20 °C = 1,40 g/ml).

3.3. Wzorcowy roztwór azotanu srebra o stężeniu 0,1 mol/l. Roztwór należy przechowywać w butelce z ciemnego szkła.

3.4. Wzorcowy roztwór azotanu srebra o stężeniu 0,004 mol/l – roztwór przygotować tuż przed użyciem.

3.5. Wzorcowy roztwór chlorku potasu o stężeniu 0,1 mol/l. Odważyć z dokładnością do 0,1 mg 3,7276 g chlorku potasu cz.d.a., uprzednio suszonego przez godzinę w suszarce o temperaturze 130 °C i schłodzonego w eksykatorze do temperatury otoczenia. Rozpuścić w małej ilości wody, przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 ml, rozcieńczyć do kreski i wymieszać.

3.6. Wzorcowy roztwór chlorku potasu o stężeniu 0,004 mol/l – roztwór przygotować tuż przed użyciem.

4. **Aparatura**

4.1. Potencjometr ze wskaźnikową elektrodą srebrową i kalomelową elektrodą porównawczą o czułości 2 mV, obejmujący zakres od –500 do +500 mV.

4.2. Klucz elektrolityczny, zawierający nasycony roztwór azotanu potasu, podłączony do elektrody kalomelowej (4.1), zaopatrzony na końcach w porowate zatyczki.

4.3. Mieszadło magnetyczne pokryte teflonem.

4.4. Mikrobiureta z cienką końcówką i podziałką co 0,01 ml.

5. **Sposób postępowania**

5.1 *Ustalenie miana roztworu azotanu srebra*

Pobrać 5 ml i 10 ml wzorcowego roztworu chlorku potasu (3.6) i umieścić w dwu niskich zlewkach o dogodnej pojemności (na przykład 250 ml). Następnie wykonać miareczkowanie zawartości każdej zlewki.

Dodać 5 ml roztworu kwasu azotowego (3.2), 120 ml acetonu (3.1) i tyle wody, aby całkowita objętość wynosiła około 150 ml. Umieścić w zlewce mieszadło magnetyczne (4.3) i uruchomić je. Zanurzyć elektrodę srebrową (4.1) i wolny koniec klucza elektrolitycznego (4.2) w roztworze. Przyłączyć elektrody do potencjometru (4.1) i, po sprawdzeniu wyzerowania aparatu, odnotować wartość potencjału początkowego.

Miareczkować przy użyciu mikrobiurety (4.4), dodając najpierw odpowiednio 4 lub 9 ml roztworu azotanu srebra w zależności od stosowanego wzorcowego roztworu chlorku potasu. Kontynuować dodawanie azotanu srebra w porcjach po 0,1 ml do roztworów o stężeniu 0,004 mol/l, a w porcjach po 0,05 ml do roztworów o stężeniu 0,1 mol/l. Po dodaniu każdej porcji odczekać do ustabilizowania się potencjału.

W dwu pierwszych kolumnach tabeli odnotować dodane objętości roztworu i odpowiadające im wartości potencjału.

W trzeciej kolumnie tabeli zapisać kolejne przyrosty ($\Delta_1 E$) potencjału E. W czwartej kolumnie zanotować dodatnie lub ujemne różnice ($\Delta_2 E$) między przyrostami potencjału ($\Delta_1 E$). Koniec miareczkowania odpowiada dodaniu 0,1 lub 0,05 ml porcji roztworu azotanu srebra (V_1), która daje maksymalną wartość $\Delta_1 E$.

▼B

Do wyliczenia dokładnej objętości (V_{eq}) roztworu azotanu srebra odpowiadającej zakończeniu reakcji zastosować wzór:

$$V_{eq} = V_0 + \left(V_1 \times \frac{b}{B}\right)$$

gdzie:

V_0 = całkowita objętość azotanu srebra, bezpośrednio niższa od objętości, która daje maksymalny *przyrost $\Delta_1 E$, ml.*

V_1 = objętość, ostatniej dodanej porcji roztworu azotanu srebra (0,1 lub 0,05 ml), ml.

b = ostatnia dodatnia wartość $\Delta_2 E$, mV

B = suma wartości bezwzględnych ostatnich dodatnich wartości $\Delta_2 E$ i pierwszej ujemnej wartości $\Delta_2 E$ (patrz: przykład w tabeli 1), mV.

5.2 *Ślepa próba*

Wykonać ślepą próbę i uwzględnić ją przy obliczaniu wyniku końcowego.

Wynik V_4 ślepej próby przeprowadzonej na odczynnikach bez dodatku badanej próbki (w ml) oblicza się ze wzoru:

$$V_4 = 2V_3 - V_2$$

gdzie:

V_2 = objętość (V_{eq}) roztworu azotanu srebra zużyta do miareczkowania 10 ml wzorcowego roztworu chlorku potasu, ml.

V_3 = objętość (V_{eq}) roztworu azotanu srebra zużyta do miareczkowania 5 ml wzorcowego roztworu chlorku potasu, ml.

5.3 *Próba kontrolna*

Próba ślepa może równocześnie służyć do sprawdzenia sprawności działania aparatu i poprawności oznaczania.

5.4 *Oznaczanie*

Wziąć porcję próbki w ilości 10 do 20 g i zważyć z dokładnością do 0,01 g. Przenieść ilościowo zważoną porcję do zlewki o pojemności 250 ml. Dodać 20 ml wody, 5 ml roztworu kwasu azotowego (3.2), 120 ml acetonu (3.1) i taką ilość wody, aby całkowita objętość wynosiła około 150 ml.

Umieścić pręcik mieszadła magnetycznego (4.3) w zlewce, zlewkę ustawić na mieszadle i uruchomić je. Zanurzyć elektrodę srebrową (4.1) i wolny koniec klucza elektrolitycznego (4.2) w roztworze, przyłączyć elektrody do potencjometru (4.1) i, po sprawdzeniu wyzerowania aparatu, odnotować wartość potencjału początkowego.

Miareczkować dodając za pomocą mikrobiurety (4.4) roztwór azotanu srebra w porcjach po 0,1 ml. Po dodaniu każdej porcji odczekać do ustabilizowania się potencjału.

Kontynuować miareczkowanie zgodnie z opisem w punkcie 5.1, począwszy od ustępu czwartego: „W dwu pierwszych kolumnach tabeli odnotować dodane objętości roztworu i odpowiadające im wartości potencjału…”.

6. **Wyrażanie wyników**

Wyniki analizy wyrazić jako procentową zawartość chloru w próbce otrzymanej do analizy. Zawartość chloru (Cl) obliczyć ze wzoru:

$$Cl\,\% = \frac{0,3545 \times T \times (V_5 - V_4) \times 100}{m}$$

▼B

gdzie:

T = stężenie stosowanego roztworu azotanu srebra, mol/l,

V_4 = wynik ślepej próby (5.2), ml,

V_5 = wartość V_{eq}, odpowiadająca oznaczeniu (5,4), ml,

m = masa badanej próbki, g.

Tabela 1: Przykład obliczania V_{eq}

Objętość roztworu azotanu srebra V (ml)	Potencjał E (mV)	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
4,80	176		
4,90	211	35	+ 37
5,00	283	72	– 49
5,10	306	23	– 10
5,20	319	13	

$$V_{eq} = 4,9 + 0,1 \times \frac{37}{37 + 49} = 4,943$$

Metoda 7

Oznaczanie miedzi

1. **Zakres i dziedzina zastosowania**

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania zawartości miedzi w nawozach prostych o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

2. **Zasada**

Próbkę rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie chlorowodorowym i oznacza zawartość miedzi metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

3. **Odczynniki**

3.1. Kwas chlorowodorowy (gęstość w 20 °C = 1,18 g/ml).

3.2. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 6 mol/l.

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

3.4. Azotan amonu.

3.5. Nadtlenek wodoru, roztwór 30 % (m/v).

3.6. Roztwór miedzi ([1]) (roztwór wzorcowy): odważyć 1 g czystej miedzi z dokładnością do 0,001 g, rozpuścić w 25 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (3.2), dodawać porcjami 5 ml nadtlenku wodoru (3,5) i rozcieńczyć wodą do objętości 1 litra. 1 ml tego roztworu zawiera 1 000 µg miedzi (Cu).

3.6.1. Roztwór miedzi (rozcieńczony): 10 ml roztworu podstawowego (3.6) rozcieńczyć wodą do 100 ml .10 ml otrzymanego roztworu rozcieńczyć wodą do 100 ml. 1 ml tak rozcieńczonego roztworu zawiera 10 µg miedzi (Cu).

Roztwór przygotować tuż przed użyciem

([1]) Można stosować handlowy wzorcowy roztwór miedzi.

▼B

4. **Aparatura**

Spektrofotometr absorpcji atomowej wyposażony w lampę miedziową (324,8 nm).

5. **Sposób postępowania**

5.1. *Przygotowanie roztworu do analizy*

Odważyć 25 g próbki z dokładnością do 0,001 g, umieścić w zlewce o pojemności 400 ml, dodać ostrożnie 20 ml kwasu chlorowodorowego (3.1) (może wystąpić gwałtowna reakcja wskutek wydzielania dwutlenku węgla). Jeśli trzeba, dodać więcej kwasu chlorowodorowego. Kiedy burzliwa reakcja ustanie, odparować do sucha na łaźni wodnej, mieszając od czasu do czasu szklaną bagietką. Dodać 15 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (3.2) i 120 ml wody. Zamieszać szklaną bagietką, pozostawiając ją w zlewce, i przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym. Gotować ostrożnie roztwór do całkowitego rozpuszczenia, a następnie ochłodzić.

Przenieść roztwór ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 ml, przemywając zlewkę 5 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (3.2) i dwukrotnie 5 ml wrzącej wody, dopełnić do kreski kwasem chlorowodorowym o stężeniu 0,5 mol/l (3.3) i ostrożnie wymieszać.

Przesączyć przez sączek z bibuły filtracyjnej wolnej od miedzi ([1]), odrzucając pierwsze 50 ml przesączu.

5.2. *Roztwór ślepej próby*

Przygotować roztwór ślepej próby, w którym pomija się tylko badaną próbkę, i uwzględnić w obliczeniach wyniku końcowego.

5.3. *Oznaczanie*

5.3.1. Przygotowanie roztworu badanej próbki i roztworu ślepej próby

Rozcieńczyć roztwór badanej próbki (5.1) i roztwór próby ślepej (5.2) kwasem chlorowodorowym o stężeniu 0,5 mol/l (3.3) do stężenia miedzi odpowiadającego optymalnemu zakresowi pomiarowemu spektrofotometru. Zwykle nie zachodzi potrzeba rozcieńczania.

5.3.2. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Rozcieńczając roztwór wzorcowy (3.6.1) roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (3.3), przygotować co najmniej pięć roztworów wzorcowych odpowiadających optymalnemu zakresowi pomiarowemu spektrofotometru (0 do 5 mg/l Cu). Przed dopełnieniem roztworów do kreski dodać do każdego z nich roztworu azotanu amonu (3.4) w ilości dającej stężenie 100 mg/ml.

5.4. *Pomiar*

Ustawić spektrofotometr (4) na długość fali 324,8 nm. Zastosować utleniający płomień acetylenowo-powietrzny. Rozpylać kolejno, trzykrotnie, roztwór wzorcowy (5.3.2), roztwór próby i roztwór próby ślepej (5.3.1), przemywając przyrząd wodą destylowaną między kolejnymi operacjami rozpylania. Wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych średnie wartości absorbancji otrzymane dla każdego roztworu wzorcowego, a na osi odciętych odpowiadające im stężenia miedzi w μg/ml.

Odczytać z krzywej wzorcowej stężenie miedzi w próbce końcowej i roztworze próby ślepej.

6. **Wyrażanie wyników**

Obliczyć zawartość miedzi w próbce, uwzględniając masę badanej próbki, rozcieńczenia wykonane w trakcie analizy i wynik ślepej próby. Wynik wyrazić w mg Cu/kg.

([1]) Czynniki chelatujące powinny być identyfikowane i kwantyfikowane zgodnie z Normą Europejską EN 13368 część 1 i część 2, w takim zakresie, w jakim norma obejmuje ww. czynniki

▼B

4. **Oznaczenie odporności na detonację**

4.1. *Zakres i dziedzina zastosowania*

Niniejszy dokument określa procedurę oznaczania odporności na detonację nawozów o wysokiej zawartości azotu na bazie azotanu amonu.

4.2. *Zasada*

Badaną próbę umieszcza się w stalowej rurze i poddaje szokowi detonacyjnemu za pomocą ładunku detonującego. Rozprzestrzenianie się wybuchu jest określone stopniem zgniotu cylindrów ołowianych, na których podczas testu spoczywa poziomo rura z badaną próbką.

4.3. *Materiały*

4.3.1. Plastyczny materiał wybuchowy zawierający 83 do 86 % pentrytu

Gęstość: 1 500 do 1 600 kg/m^3

Prędkość detonacji: 7 300 do 7 700 m/s

Masa: 500 (±1) g.

4.3.2. Siedem odcinków elastycznego lontu detonującego w osłonie niemetalowej

Masa wypełniacza: 11–13 g/m

Długość każdego odcinka lontu detonującego: 400 (±2) mm.

4.3.3. Sprasowana pastylka wtórnego materiału wybuchowego z wgłębieniem na umieszczenie detonatora

Materiał wybuchowy: heksogen/wosk 95/5 albo tetryl lub podobny wtórny materiał wybuchowy, z dodatkiem lub bez dodatku grafitu.

Gęstość: 1 500 do 1 600 kg/m^3

Średnica: 19 do 21 mm

Wysokość: 19 do 23 mm

Centralnie umieszczone wgłębienie na umieszczenie detonatora: średnica 7 do 7,3 mm, głębokość 12 mm.

4.3.4. Rura stalowa bez szwu odpowiadająca specyfikacji ISO 65 – 1981 – Ciężka Seria, o nominalnych wymiarach DN 100 (4)

Średnica zewnętrzna: 113,1 do 115,0 mm

Grubość ścianki: 5,0 do 6,5 mm

Długość: 1 005 (±2) mm

4.3.5. Płytka denna

Materiał: stal o dobrych własnościach zgrzewalnych

Wymiary: 160 x 160 mm

Grubość: 5 do 6 mm.

4.3.6. Sześć cylindrów ołowianych

Średnica: 50 (±1) mm

Wysokość: 100 do 101 mm

Materiały: miękki ołów, o czystości co najmniej 99,5 %.

4.3.7. Blok stalowy

Długość: co najmniej 1 000 mm

Szerokość: co najmniej 150 mm

Wysokość: co najmniej 150 mm

Masa: co najmniej 300 kg, jeśli nie ma mocnego podłoża dla bloku stalowego.

4.3.8. Cylinder z tworzywa sztucznego lub tektury na ładunek detonujący

Grubość ścianki: 1,5 do 2,5 mm

▼B

Średnica: 92 do 96 mm

Wysokość: 64 do 67 mm

4.3.9. Detonator (elektryczny lub nieelektryczny) o sile inicjującej 8 do 10.

4.3.10. Krążek drewniany

Średnica: 92 do 96 mm. Średnica powinna być dopasowana do wewnętrznej średnicy cylindra z tworzywa sztucznego lub tektury (4.3.8)

Grubość: 20 mm

4.3.11. Pręt drewniany o takich samych wymiarach, jak detonator (4.3.9)

4.3.12. Szpilki krawieckie (długość maksymalna 20 mm)

4.4. *Sposób postępowania*

4.4.1. Przygotowanie ładunku detonującego do umieszczenia w rurze stalowej

W zależności od posiadanego sprzętu, istnieją dwie metody inicjacji materiału wybuchowego w ładunku detonującym.

4.4.1.1. Jednoczesna inicjacja w siedmiu punktach

Ładunek detonujący przygotowany do użycia jest przedstawiony na rys. 1.

4.4.1.1.1. Wywiercić otwory w drewnianym krążku (4.3.10), jeden centralnie równolegle do osi krążka i sześć w punktach rozmieszczonych symetrycznie na obwodzie koncentrycznego koła o średnicy 55 mm. Średnica otworów musi wynosić 6 do 7 mm (patrz: przekrój A-B na rys. 1), zależnie od średnicy lontu detonującego (4.3.2).

4.4.1.1.2. Odciąć siedem odcinków elastycznego lontu detonującego (4.3.2) po 400 mm każdy poprzez dokonanie ostrego cięcia i natychmiastowe uszczelnienie końca klejem, aby uniknąć jakichkolwiek strat materiału wybuchowego na każdym końcu. Przepchać każdy z siedmiu odcinków przez otwór w drewnianym krążku (4.3.10) na tyle, aby po drugiej stronie krążka wystawało kilka centymetrów. Następnie przekłuć poprzecznie tekstylną osłonę każdego odcinka lontu małą szpilką krawiecką (4.3.12) w odległości 5 do 6 mm od końca i wokół zewnętrznej powierzchni odcinków lontu nałożyć klej pierścieniem o szerokości 2 cm bezpośrednio przy szpilce. Następnie przyciągnąć szpilkę bezpośrednio do powierzchni drewnianego krążka, pociągając za długi koniec każdego lontu.

4.4.1.1.3. Ukształtować plastyczny materiał wybuchowy (4.3.1) w walec o średnicy 92 do 96 mm, w zależności od średnicy cylindra (4.3.8). Ustawić cylinder pionowo na równej powierzchni i włożyć uformowany materiał wybuchowy. Następnie umieścić drewniany krążek ([1]) z siedmioma odcinkami lontu detonującego na górze cylindra i docisnąć do materiału wybuchowego. Dopasować wysokość cylindra (64 do 67 mm) tak, by jego górna krawędź nie wystawała nad drewniany krążek. Na koniec przytwierdzić cylinder do drewnianego krążka, na przykład za pomocą zszywek lub gwoździków wokół całego jego obwodu.

4.4.1.1.4. Zebrać wolne końce siedmiu odcinków lontu detonującego wokół obwodu drewnianego pręta (4.3.11) w taki sposób, by wszystkie ich końce ułożyły się w płaszczyźnie prostopadłej do tego pręta. Umocować je w postaci wiązki wokół tego pręta za pomocą taśmy przylepnej ([2]).

4.4.1.2 Centralna inicjacja za pomocą sprasowanej pastylki

Ładunek detonujący przygotowany do użycia pokazany jest na rys. 2.

4.4.1.2.1. Przygotowanie sprasowanej pastylki

Umieścić, zachowując niezbędne środki ostrożności, 10 g wtórnego materiału wybuchowego (4.3.3) w formie o średnicy wewnętrznej 19 do 21 mm i sprasować do właściwego kształtu i gęstości.

([1]) Średnica krążka musi zawsze odpowiadać wewnętrznej średnicy cylindra.

([2]) NB: Podczas gdy po zebraniu sześć obwodowych odcinków lontu jest napiętych, to środkowy lont powinien pozostać w glekkim zwisie.

▼B

(Stosunek średnica: wysokość powinien wynosić w przybliżeniu 1:1).

Na środku dna formy znajduje się sworzeń o wysokości 12 mm i średnicy 7 do 7,3 mm (zależnie od średnicy stosowanego detonatora), tworzący cylindryczne wgłębienie w sprasowanym ładunku, w którym następnie umieszcza się detonator.

4.4.1.2.2. Przygotowanie ładunku detonującego

Umieścić materiał wybuchowy (4.3.1) w cylindrze (4.3.8), stojącym pionowo na poziomej powierzchni, następnie ugnieść go za pomocą drewnianego stempla, nadając mu kształt cylindryczny z wgłębieniem na środku. Włożyć sprasowaną pastylkę to tego wgłębienia. Przykryć cylindrycznie ukształtowany materiał wybuchowy ze sprasowaną pastylkę drewnianym krążkiem (4.3.10) z wywierconym na środku otworem o średnicy 7 do 7,3 mm służącym do wkładania detonatora. Połączyć drewniany krążek z cylindrem taśmą samoprzylepną przyklejoną na krzyż. Zapewnić współosiowe położenie otworu wywierconego w drewnianym krążku z wgłębieniem w sprasowanej kostce poprzez włożenie pręta drewnianego (4.3.11).

4.4.2. Przygotowanie rur stalowych do testów detonacyjnych

Na jednym końcu stalowej rury (4.3.4) wywiercić, po przeciwnych stronach średnicy, dwa otwory o średnicy 4 mm prostopadle przez ściankę rury w odległości 4 mm od jej krawędzi.

Przyspawać na styk płytkę denną (4.3.5) do przeciwległego końca rury, wypełniając całkowicie spoiwem kąt prosty między płytką denną a ścianką rury na całym jej obwodzie.

4.4.3. Napełnianie rury stalowej i przygotowanie ładunku

Patrz: rys. 1 i 2

4.4.3.1. Badaną próbkę, rurę stalową i ładunek detonujący należy doprowadzić do temperatury 20 (±5) °C. Do przeprowadzenia dwóch testów na detonację potrzeba 16 do 18 kg badanej próbki.

4.4.3.2. Ustawić rurę pionowo opierając jej kwadratową płytkę denną na twardym, płaskim podłożu, najlepiej betonie. Napełnić rurę do około jednej trzeciej wysokości badaną próbką i opuść ją pięciokrotnie z wysokości 10 centymetrów na podłogę, aby jak najlepiej ubić cząstki lub granulki w rurze. W celu przyśpieszenia ubijania spowodować wibracje rury, postukując młotkiem o ciężarze 750 do 1 000 g w jej boczną ściankę, ogółem 10 razy, między uderzeniami rurą o podłogę.

Powtórzyć ten sposób napełniania z następną porcją badanej próbki. Kolejną, ostatnią porcję należy dodać tak, aby po ubiciu w efekcie 10-ciokrotnego unoszenia i opuszczania rury, a w przerwach łącznie 20 uderzeń młotkiem, wsad wypełnił rurę do wysokości 70 mm poniżej jej wylotu.

Wysokość napełnienia rury stalowej badaną próbką trzeba tak skorygować, aby ładunek detonujący (4.4.1.1 albo 4.4.1.2), po jego późniejszym umieszczeniu, stykał się z próbką na całej swej powierzchni.

4.4.3.3. Włożyć ładunek detonujący do rury tak, by stykał się on badaną próbką; górna powierzchnia drewnianego krążka powinna znajdować się 6 mm poniżej końca rury. Zapewnić bezpośredni kontakt między materiałem wybuchowym a badaną próbką, dodając lub ujmując niewielkie ilości tej próbki. Jak pokazano na rys. 1 i 2, zawleczki należy włożyć w otwory znajdujące się w pobliżu otwartego końca rury, a ich rozgięte końce płasko na powierzchni zewnętrznej rury.

4.4.4. Ustawianie rury stalowej i cylindrów ołowianych (patrz: rysunek 3)

4.4.4.1. Ponumerować podstawy cylindrów ołowianych (4.3.6) od 1 do 6. Na bloku stalowym (4.3.7), leżącej na poziomym podłożu, zrobić w odstępach co 150 mm sześć znaków wzdłuż jego linii środkowej, nanosząc pierwszy znak w odległości co najmniej 75 mm od krawędzi bloku. Na każdym ze znaków umieścić pionowo ołowiany cylinder tak, aby na znaku znajdował się środek jego podstawy.

4.4.4.2. Rurę stalową przygotowaną zgodnie z 4.4.3 ułożyć poziomo na cylindrach ołowianych tak, aby oś rury była równoległa do środkowej linii bloku stalowego, a zaspawany koniec rury wystawał 50 mm poza

▼B

cylinder ołowiany nr 6. Aby zapobiec staczaniu się rury, włożyć małe drewniane kliny między górne krawędzie cylindrów ołowianych a ściankę rury (po jednym z każdej strony) lub umieścić krzyżak drewniany między rurą a blokiem stalowym.

Uwaga:

Upewnić się, że rura styka się ze wszystkimi sześcioma ołowianymi cylindrami; nieznaczną krzywiznę powierzchni rury można skompensować, obracając rurę wokół jej osi wzdłużnej; jeśli któryś z cylindrów jest za wysoki, delikatnie uderzać go młotkiem, dopóki nie osiągnie wymaganej wysokości.

4.4.5. Przygotowanie do detonacji

4.4.5.1. Zestawić aparaturę zgodnie z 4.4.4. w bunkrze lub odpowiednio przygotowanym podziemiu (np. kopalni lub tunelu). Zapewnić, aby przed detonacją temperatura rury stalowej wynosiła 20 (±5) °C.

Uwaga:

Gdyby takie miejsca na odpalenie były nieosiągalne, test można wykonać, w razie potrzeby, w wybetonowanym wykopie przykrytym belkami drewnianymi. Wybuch może spowodować wyrzucenie odłamków stalowych o dużej energii kinetycznej, dlatego odpalanie należy przeprowadzać w odpowiedniej odległości od osiedli mieszkaniowych i szlaków komunikacyjnych.

4.4.5.2. Jeśli stosowany jest ładunek detonujący o siedmiu punktach inicjacji, należy zapewnić, aby lonty były naprężone jak podano w przypisie do 4.4.1.1.4 i ustawione w miarę możliwości jak najbardziej poziomo.

4.4.5.3. Na koniec usunąć pręt drewniany i włożyć na jego miejsce detonator. Nie odpalać, dopóki strefa rażenia nie zostanie całkowicie ewakuowana, a personel badawczy nie znajdzie się w ukryciu.

4.4.5.4. Odpalić ładunek wybuchowy

4.4.6. Odczekać, dopóki dym i wyziewy (gazowe, a czasem toksyczne produkty rozkładu, takie jak tlenki azotu) nie rozproszą się, następnie zebrać cylindry ołowiane i zmierzyć ich wysokości suwmiarką z noniuszem.

Odnotować dla każdego z oznakowanych cylindrów stopień zgniecenia wyrażony jako procent pierwotnej wysokości równej 100 mm. W przypadku skośnego zgniecenia cylindrów, należy odnotować wartości najwyższą i najniższą i obliczyć średnią.

4.4.7. Do ciągłego pomiaru szybkości wybuchu można zastosować sondę; należy ją umieścić wzdłuż osi rury albo wzdłuż jej ścianki bocznej.

4.4.8. Dla każdej badanej próbki należy przeprowadzić dwa testy odporności na detonację.

4.5. *Protokół z przeprowadzonego testu*

W protokóle z każdego przeprowadzonego testu odporności na detonację należy podać wartości następujących parametrów:

— średnica zewnętrzna rury stalowej i grubości jej ścianki zgodnie z rzeczywistym pomiarem,

— twardość rury stalowej według Brinella,

— temperatura rury i badanej próbki na krótko przed odpaleniem,

— gęstość upakowania (kg/m^3) próbki w rurze stalowej,

— wysokość każdego cylindra po odpaleniu, z podaniem odpowiedniego numeru cylindra,

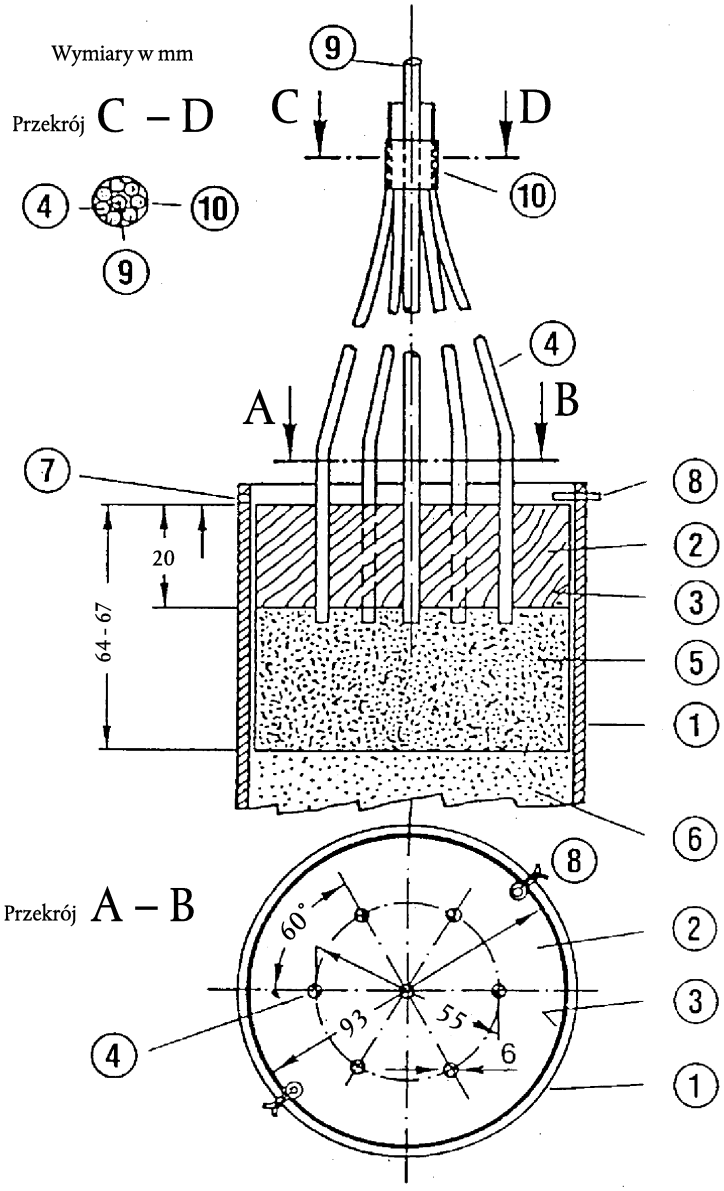
— metoda inicjacji zastosowana w ładunku detonującym.

4.5.1. Ocena wyników testu

Jeśli, w każdym odpalaniu, zgniecenie co najmniej jednego cylindra ołowianego wynosi mniej niż w 5 %, to należy uznać test za rozstrzygający, a badaną próbkę za zgodną z wymaganiami załącznika III.2.

▼B

Ładunek detonujący z siedmioma punktami inicjacji



① Rura stalowa

② Krążek drewniany z siedmioma otworami

③ Cylinder z tworzywa sztucznego lub tektury

④ Lonty detonujące

⑤ Plastyczny materiał wybuchowy

⑥ Badana próbka

⑦ Otwór o średnicy 4 mm wywiercony dla włożenia zawleczki ⑧

⑧ Zawleczka

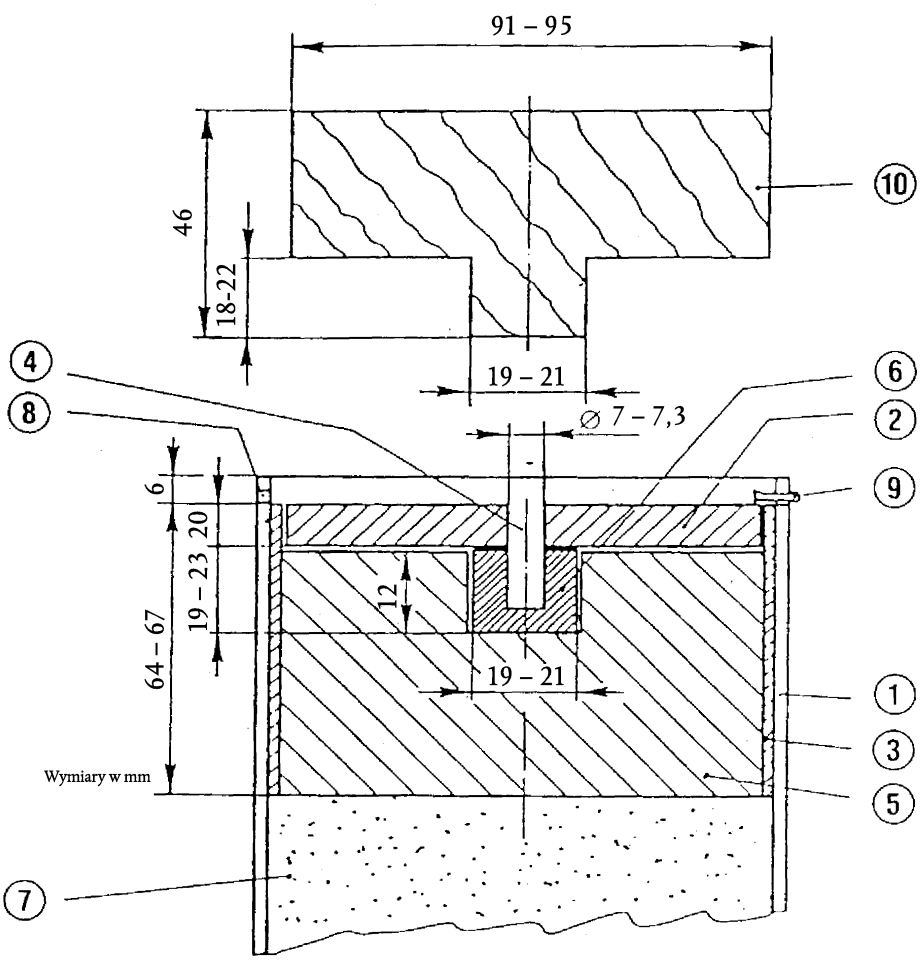
⑨ Pręt drewniany otoczony przez ④

⑩ Taśma samoprzylepna do owinięcia ④ wokół ⑨

Rysunek 1

▼B

Ładunek detonujący z centralnym punktem inicjacji



① Rura stalowa

② Krążek drewniany

③ Cylinder z tworzywa sztucznego lub tektury

④ Pręt drewniany

⑤ Plastyczny materiał wybuchowy

⑥ Sprasowana pastylka

⑦ Badana próbka

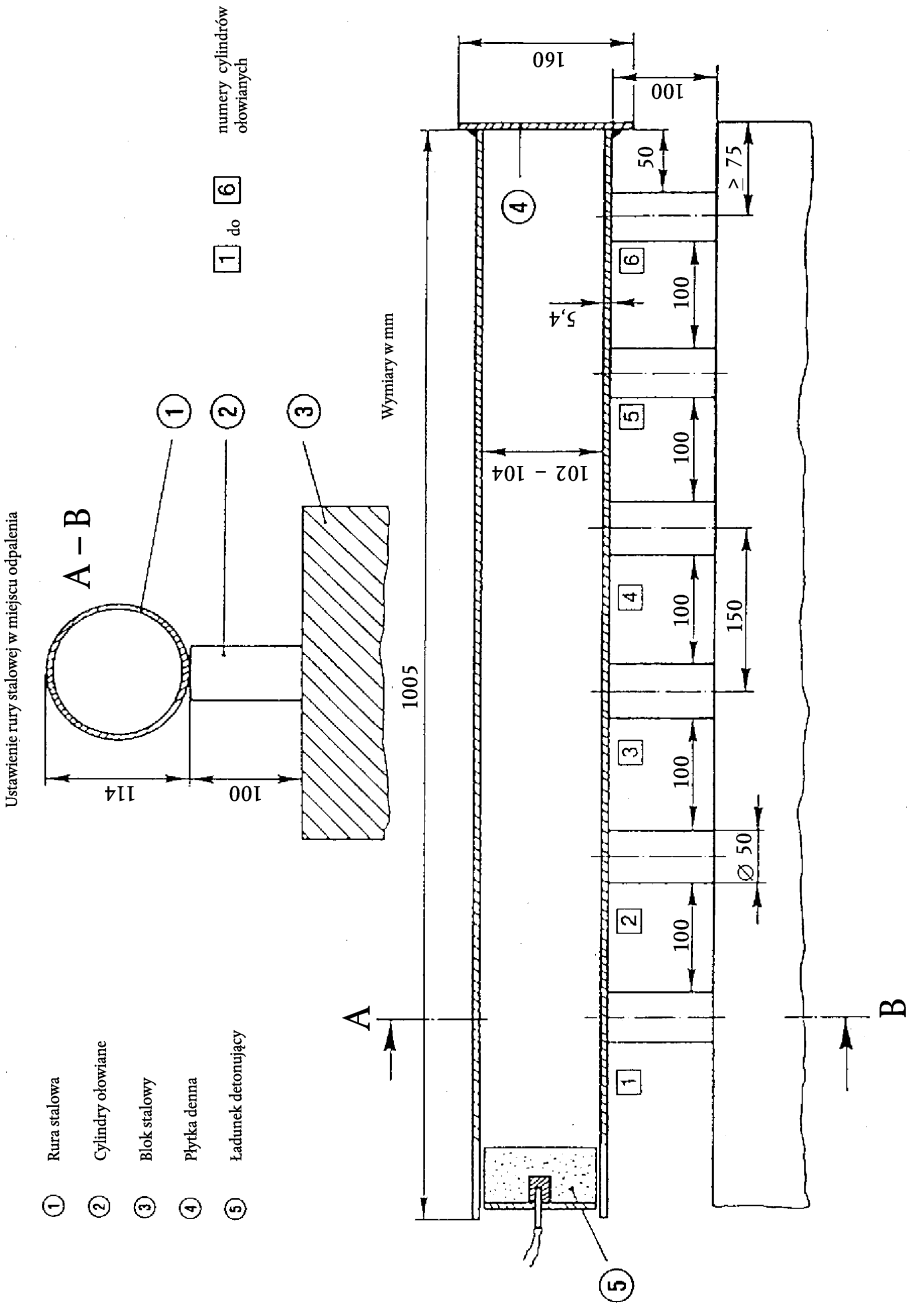
⑧ Otwór o średnicy 4 mm wywiercony dla włożenia zawleczki ⑨

⑨ Zawleczka

⑩ Stempel drewniany do ⑤

Rysunek 2

▼B


Ustawienie rury stalowej w miejscu odpalenia
A – B
114
100
Wymiary w mm
1005
160
100
50
≥ 75
5,4
102 – 104
100
150
∅ 50
A
B
1 do 6 numery cylindrów ołowianych
① Rura stalowa
② Cylindry ołowiane
③ Blok stalowy
④ Płytka denna
⑤ Ładunek detonujący

Rysunek 3

▼B

ZAŁĄCZNIK IV

POBIERANIE PRÓBEK I METODY ANALIZ

A. METODA POBIERANIA PRÓBEK DO KONTROLI NAWOZÓW

WSTĘP

Prawidłowe pobieranie próbek jest operacją trudną, wymagającą dużej staranności. Należy przestrzegać aby próbki przeznaczone do urzędowej kontroli nawozów były wystarczająco reprezentatywne.

Metoda opisana poniżej powinna być ściśle przestrzegana przez specjalistów posiadających praktyczną znajomość standardowej procedury pobierania próbek.

1. **Cel i zakres**

Próbki przeznaczone do sprawdzania nawozu pod kątem jakości i składu, należy pobierać zgodnie z opisanymi niżej metodami. Próbki otrzymane w ten sposób będą uważane za reprezentatywne.

2. **Próbkobiorcy**

Próbki powinny być pobierane przez wyspecjalizowanych próbkobiorców, upoważnionych do tego celu przez Państwa Członkowskie.

3. **Definicje**

Partia: ilość produktu stanowiąca całość, dla której można przyjąć że ma jednorodne własności.

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

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

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

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

4. **Przyrządy**

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

4.2. *Przyrządy zalecane do pobierania próbek nawozów stałych*

4.2.1. Ręczne pobieranie próbek

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

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

4.2.2. Mechaniczne pobieranie próbek

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

4.2.3. Rozdzielacz mechaniczny

Aparat przeznaczony do dzielenia próbki na części o zbliżonych masach może być używany zarówno do pobierania próbek pierwotnych, jak również do przygotowywania próbek pomniejszonych i końcowych.

4.3. *Przyrządy zalecane do pobierania próbek nawozów płynnych*

4.3.1. Ręczne pobieranie próbek

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

▼B

4.3.2. Mechaniczne pobieranie próbek

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

5. **Wymagania ilościowe**

5.1. *Partia*

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

5.2. *Próbki pierwotne*

5.2.1 Nawozy stałe luzem lub nawozy płynne w pojemnikach przekraczających 100 kg

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

Minimalna liczba próbek pierwotnych: siedem

5.2.1.2. Partia zawierająca więcej niż 2,5 tony nawozu i nieprzekraczająca 80 ton:

Minimalna liczba próbek pierwotnych:

$\sqrt{20 \times \text{ilość nawozu w partii}}$

5.2.1.3. Partia zawierająca więcej niż 80 ton nawozu:

Minimalna liczba próbek pierwotnych: czterdzieści

5.2.2 Nawozy stałe i płynne w opakowaniach nieprzekraczających 100 kg

5.2.2.1. Opakowania o zawartości powyżej 1 kg

5.2.2.1.1. Partia zawierająca mniej niż 5 opakowań:

Minimalna liczba próbek pierwotnych: liczba próbek równa liczbie opakowań w partii ([1])

5.2.2.1.2. Partia zawierająca 5 opakowań i nieprzekraczająca 16 opakowań:

Minimalna liczba próbek pierwotnych: cztery ([1])

5.2.2.1.3. Partia zawierająca 17 opakowań i nieprzekraczająca 400 opakowań:

Minimalna liczba próbek pierwotnych ([1]):

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

5.2.2.1.4. Partia przekraczająca 400 opakowań:

Minimalna liczba próbek pierwotnych: dwadzieścia ([1])

5.2.2.2. Opakowania o zawartości poniżej 1 kg.

Minimalna liczba próbek pierwotnych ([1]): cztery

5.3. *Próbka ogólna*

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

5.3.1. Nawozy stałe luzem i nawozy płynne w pojemnikach powyżej 100 kg 4 kg

5.3.2. Nawozy stałe i płynne w opakowaniach o zawartości 100 kg i mniej

5.3.2.1. Opakowania o zawartości powyżej 1 kg: 4 kg

5.3.2.2. Opakowania o zawartości 1 kg i mniej próbkę stanowi masa czterech opakowań

5.3.3. Nawozy na bazie azotanu amonu; próbki do testu wg załącznika III.2: 75 kg

([1]) W przypadku opakowań nieprzekraczających 1 kg, próbkę pierwotną stanowi cała zawartość opakowania.

▼B

5.4. *Próbka końcowa (średnia próbka laboratoryjna)*

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

5.4.1. Nawozy stałe i płynne

5.4.2. Nawozy azotowe na bazie azotanu amonu

W przypadku gdy to konieczne próbka ogólna może być przekształcona w próbkę końcową przez pomniejszenie.

5.4.2.1. Minimalna masa próbki końcowej do badań wg załącznika III.1: 1 kg.

5.4.2.2. Minimalna masa próbki końcowej do badań wg załącznika III.2: 25 kg.

6. **Pobieranie, przygotowanie i pakowanie próbek**

6.1. *Uwagi ogólne*

Próbki należy pobierać i przygotowywać możliwie szybko, tak aby pozostały reprezentatywne dla partii nawozu, z której zostały pobrane. Przyrządy, a także powierzchnie oraz pojemniki przeznaczone do pobierania próbek powinny być czyste i suche.

W przypadku nawozów płynnych, jeżeli to możliwe, próbki powinny być pobierane z wcześniej wymieszanego nawozu.

6.2. *Pobieranie próbek pierwotnych*

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

6.2.1. Nawozy stałe luzem lub nawozy płynne w pojemnikach powyżej 100 kg

Partię nawozu należy podzielić umownie na pewną liczbę w przybliżeniu równych części. Następnie wybrać losowo taką liczbę części, która odpowiada liczbie próbek pierwotnych podanej w (5.2). Pobrać co najmniej jedną próbkę z każdej z tych części. Jeżeli podczas pobierania próbek nawozu luzem nie jest możliwe spełnienie warunku wg (5.1), wówczas próbki należy pobierać w czasie, gdy partia znajduje się w ruchu (w czasie załadunku lub wyładunku). W tym przypadku próbki pobiera się z wybranych losowo umownych części partii, w czasie gdy są one w ruchu. Jeżeli podczas pobierania próbek nawozów ciekłych z pojemników powyżej 100 kg nie jest możliwe spełnienie warunku wg (5.1), wówczas próbki należy pobierać, w czasie gdy partia nawozu znajduje się w ruchu (w czasie załadunku lub wyładunku).

6.2.2. Nawozy stałe i płynne w opakowaniach o zawartości 100 kg i mniej

Wybrać zgodnie z (5.2) wymaganą liczbę opakowań i z każdego wybranego opakowania pobrać próbkę. Tam gdzie to konieczne, próbki można pobierać po wysypaniu nawozu z opakowania.

6.3. *Przygotowanie próbki ogólnej*

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

6.4. *Przygotowanie próbek końcowych (średnich próbek laboratoryjnych)*

Materiał zawarty w próbce ogólnej należy dokładnie wymieszać ([1]).

Jeżeli to konieczne, próbkę ogólną należy pomniejszyć do co najmniej 2 kg za pomocą rozdzielacza mechanicznego lub metodą kwartowania.

Następnie przygotować co najmniej trzy próbki końcowe mające w przybliżeniu taką samą masę, spełniającą wymagania wg (5.4). Każdą próbkę końcową umieścić w hermetycznym pojemniku. Należy zachować wszelkie środki ostrożności, aby uniknąć jakichkolwiek zmian pierwotnych własności próbki

([1]) Wszelkie zbrylenia należy rozdrobnić i w razie potrzeby oddzielić.

▼B

Próbka końcowa do testów wg załącznika III część 1 i 2 powinna być przechowywana w temperaturze od 0 °C do 25 °C.

7. **Pakowanie próbek końcowych**

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

8. **Protokół pobierania próbek**

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

9. **Przeznaczenie próbek**

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

B. METODY ANALIZ NAWOZÓW

(Patrz: spis treści s. 2)

Uwagi ogólne

Sprzęt laboratoryjny

W opisach metod nie określono ściśle powszechnie stosowanego sprzętu laboratoryjnego, z wyjątkiem rozmiarów kolb i pipet. We wszystkich przypadkach sprzęt laboratoryjny powinien być dokładnie oczyszczony, zwłaszcza wtedy gdy mają być oznaczane małe ilości pierwiastków.

Badania kontrolne

Przed wykonaniem analiz należy upewnić się czy cały sprzęt działa prawidłowo i czy technika analityczna jest stosowana poprawnie, użyć, tam gdzie jest to właściwe, związków chemicznych o znanym składzie (np. siarczan amonu, monofosforan potasu, itd.). Tym niemniej jeżeli technika wykonania analiz nie będzie ściśle przestrzegana, otrzymane wyniki analizowanych nawozów mogą wykazywać niewłaściwy skład chemiczny. Z drugiej strony, pewna liczba oznaczeń to oznaczania empiryczne i dotyczące produktów o złożonym składzie chemicznym. Zaleca się aby tam gdzie to możliwe laboratoria stosowały znormalizowane nawozy mineralne jako wzorce o ściśle określonym składzie.

Postanowienia ogólne dotyczące metod analizowania nawozów

1. Odczynniki

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

2. Woda

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

3. Sprzęt laboratoryjny

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

▼B

Metoda 1

Przygotowanie próbki do badań

1. **Dziedzina**

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

2. **Zasada metody**

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

— najmniejsza masa odważki nawozu określona dla danej metody analitycznej była reprezentatywna dla próbki laboratoryjnej,

— rozdrobnienie nie miało wpływu na przebieg ekstrakcji.

3. **Aparatura**

Rozdzielacz próbek (opcjonalnie).

Sita o wymiarze boku oczka kwadratowego 0,2 mm i 0,5 mm.

Naczynia o pojemności 250 ml zamykane hermetycznie.

Porcelanowy moździerz z tłuczkiem lub młynek.

4. **Wybór próbki**

Uwaga wstępna

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

4.1. *Nawozy, których próbki końcowe nie powinny być rozdrabniane*

Azotan wapnia, azotan wapniowo-magnezowy, azotan sodu, saletra chilijska, cyjanamid wapnia, cyjanamid wapnia zawierający azotany, siarczan amonu, azotany amonu o zawartości azotu powyżej 30 %, mocznik, tomasyna, fosforyt częściowo rozłożony, precypitat, termofosfat, fosforan glinowo-wapniowy, fosforyt miękki.

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

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

4.3. *Próbki końcowe, dla których oznaczania wykonuje się wyłącznie w produkcie rozdrobnionym*

Rozdrobnieniu można poddać tylko reprezentatywną część próbki końcowej. Dotyczy to wszystkich nawozów zawartych w załączniku I niewymienionych w (4.1) i (4.2).

5. **Sposób postępowania**

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

Przed wykonaniem odważek całość powinna być dokładnie ujednorodniona.

6. **Przypadki szczególne**

a) Nawozy zawierające kilka rodzajów kryształów

▼B

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

b) Pozostałość na sicie trudna do rozdrobnienia i niezawierająca składników nawozowych

Masę odrzuconej części próbki uwzględnić w obliczeniach końcowych.

c) Nawozy termicznie nietrwałe

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

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

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

Metody 2

Azot

Metoda 2.1

Oznaczanie azotu amonowego

1. **Dziedzina**

Dokument określa metodę oznaczania azotu amonowego.

2. **Zakres stosowania**

Wszystkie nawozy azotowe łącznie z nawozami wieloskładnikowymi, w których jest obecny azot wyłącznie w postaci soli amonowych lub soli amonowych z dodatkiem azotanów.

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

3. **Zasada**

Oddestylowanie amoniaku z alkalicznego środowiska, absorpcja w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego i odmiareczkowanie nadmiaru kwasu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu.

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony: zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

▼M4

4.2. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,05 mol/l

4.3. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,1 mol/l

} dttla wariantu a.

4.4. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,1 mol/l

4.5. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,2 mol/l

} dla wariantu b (patrz: uwaga 2).

▼M4

4.6. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,25 mol/l

4.7. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,5 mol/l

} dla wariantu c (patrz: uwaga 2).

▼B

4.8. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 30 % NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), niezawierający amoniaku

4.9. *Roztwory wskaźników*

4.9.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: Rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

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

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

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

4.9.2 Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.10. Kawałki pumeksu zapobiegające przegrzewaniu cieczy, przemyte kwasem chlorowodorowym i wyprażone

4.11. Siarczan amonu cz.d.a.

5. **Aparatura**

5.1. Aparat destylacyjny składający się z kolby okrągłodennej o odpowiedniej pojemności oraz chłodnicy połączonej z łapaczem kropel.Uwaga 1

Różne rodzaje aparatury zatwierdzone i zalecane do tego oznaczania ze wszystkimi cechami konstrukcyjnymi przedstawiono na rysunek 1, 2, 3 i 4.

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

5.3. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml

5.4. Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów na minutę)

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu*

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

a) Produkty całkowicie rozpuszczalne w wodzie

Dodać do kolby taką ilość wody, jaka jest niezbędna do rozpuszczenia próbki; wstrząsnąć i po całkowitym rozpuszczeniu, dopełnić do kreski i dokładnie wymieszać.

b) Produkty niecałkowicie rozpuszczalne w wodzie

▼B

Do kolby dodać 50 ml wody i 20 ml kwasu chlorowodorowego (4.1). Wstrząsnąć. Zostawić do czasu, aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Dolać 400 ml wody i wytrząsać przez 0,5 godz. za pomocą wytrząsarki (5.4). Dopełnić do kreski wodą, wymieszać i przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia.

7.2. *Analiza roztworu*

Zgodnie z wybranym wariantem, umieścić w kolbie – odbieralniku odmierzoną ilość mianowanego roztworu kwasu siarkowego według Tabeli 1. Dodać odpowiednią ilość wybranego roztworu wskaźnika (4.9.1 lub 4.9.2) i jeśli to konieczne, tyle wody aby uzyskać objętość co najmniej 50 ml.

Wydłużony koniec chłodnicy musi znajdować się poniżej powierzchni roztworu w odbieralniku. Do kolby destylacyjnej aparatu przenieść pipetą, zgodnie z Tabelą, odpowiednią porcję ([1]) klarownego roztworu próbki. Dodać tyle wody, aby uzyskać całkowitą objętość roztworu około 350 ml oraz kilka kawałków pumeksu w celu zapewnienia równomierności wrzenia.

Zestawić aparat destylacyjny tak, aby uniknąć jakichkolwiek strat amoniaku. Do kolby destylacyjnej dodać 10 ml stężonego roztworu wodorotlenku sodu (4.8) lub 20 ml tego odczynnika w przypadku, gdy do rozpuszczenia badanej próbki użyto 20 ml kwasu chlorowodorowego (4.1). Stopniowo ogrzewać kolbę, unikając gwałtownego wrzenia roztworu. Zawartość kolby destylować z prędkością ok. 100 ml w ciągu 10–15 min.; całkowita objętość destylatu powinna wynosić ok. 250 ml ([2]) Gdy nie wydziela się już więcej amoniaku, należy obniżyć odbieralnik tak, aby koniec przedłużenia chłodnicy znajdował się powyżej powierzchni cieczy.

Przy użyciu odpowiedniego odczynnika sprawdzić destylat w celu upewnienia się, że amoniak został całkowicie oddestylowany. Przepłukać przedłużenie chłodnicy niewielką ilością wody i odmiareczkować nadmiar kwasu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu o stężeniu przyjętym dla odpowiedniego wariantu (patrz: uwaga 2).

Uwaga 2

Do odmiareczkowania nadmiaru kwasu można użyć roztworów mianowanych o różnych stężeniach pod warunkiem, że objętości roztworów użyte w miareczkowaniu nie przekroczą 40–45 ml.

7.3. *Próba ślepa*

Wykonać próbę ślepą w tych samych warunkach i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. *Badanie kontrolne*

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

8. **Wyrażanie wyników**

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

9. **Załączniki**

Jak wyszczególniono w Uwadze 1 w 5.1 „Aparatura”, rysunki 1, 2, 3 i 4 odnoszą się do cech konstrukcyjnych różnych typów sprzętu przedstawionego w tym dokumencie.

([1]) Ilość azotu amonowego zawartego w porcji roztworu pobranej do oznaczania według tabeli 1 będzie wynosić w przybliżeniu:

— 0,05 g dla wariantu a,

— 0,10 g dla wariantu b,

— 0,20 g dla wariantu c.

([2]) Chłodnica musi być regulowana w taki sposób, aby zapewnić stały przepływ destylatu. Destylacja powinna zostać zakończona w ciągu 30 do 40 minut.

▼B

Tabela 1

Oznaczanie azotu amonowego oraz azotu amonowego i azotanowego w nawozach

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

Wariant a

Przybliżona maksymalna ilość azotu do oddestylowania: 50 mg.

▼M4

Kwas siarkowy o stężeniu 0,05 mol/l umieszczony w odbieralniku: 50 ml

▼B

Nadmiar kwasu siarkowego odmiareczkowuje się za pomocą roztworu NaOH lub KOH o stężeniu 0,1 mol/l.

Zadeklarowana zawartość azotu (% N)	Masa odważki (g)	Rozcieńczenie (ml)	Roztwór próbki do destylacji (ml)	Obliczanie wyniku [a] (% 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

[a] objaśnienia do wzoru na obliczanie wyniku:

— 50 lub 35 = –ilość mililitrów roztworu mianowanego kwasu siarkowego umieszczona w odbieralniku;

— A = –ilość mililitrów wodorotlenku sodu lub potasu użytego do odmiareczkowania;

— F = –współczynnik uwzględniający masę odważki, rozcieńczenie, objętość roztworu próbki pobraną do destylacji i równoważnik objętościowy.

Wariant b

Przybliżona maksymalna ilość azotu do oddestylowania: 100 mg.

▼M4

Kwas siarkowy o stężeniu 0,1 mol/l umieszczony w odbieralniku: 50 ml

▼B

Nadmiar kwasu odmiareczkowuje się za pomocą roztworu NaOH lub KOH o stężeniu 0,2 mol/l.

Zadeklarowana zawartość azotu (% N)	Masa odważki (g)	Rozcieńczenie (ml)	Roztwór próbki do destylacji (ml)	Obliczanie wyniku [a] (% 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

▼B

Zadeklarowana zawartość azotu (% N)	Masa odważki (g)	Rozcieńczenie (ml)	Roztwór próbki do destylacji (ml)	Obliczanie wyniku (a) (% N = (50 – A) F)
20-40	7	500	20	(50 — A) × 1,00

(a) objaśnienia do wzoru obliczania wyniku:

— 50 lub 35 = –ilość mililitrów roztworu mianowanego kwasu siarkowego umieszczona w odbieralniku;

— A = –ilość mililitrów wodorotlenku sodu lub potasu użytego do odmiareczkowania;

— F = –współczynnik uwzględniający masę odważki, rozcieńczenie, objętość roztworu próbki pobraną do destylacji i równoważnik objętościowy.

Wariant c

Przybliżona maksymalna ilość azotu do oddestylowania: 200 mg.

▼M4

Kwas siarkowy o stężeniu 0,25 mol/l umieszczony w odbieralniku: 35 ml

▼B

Nadmiar kwasu odmiareczkowuje się za pomocą roztworu NaOH lub KOH o stężeniu 0,5 mol/l.

Zadeklarowana zawartość azotu (% N)	Masa odważki (g)	Rozcieńczenie (ml)	Roztwór próbki do destylacji (ml)	Obliczanie wyniku (a) (% 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

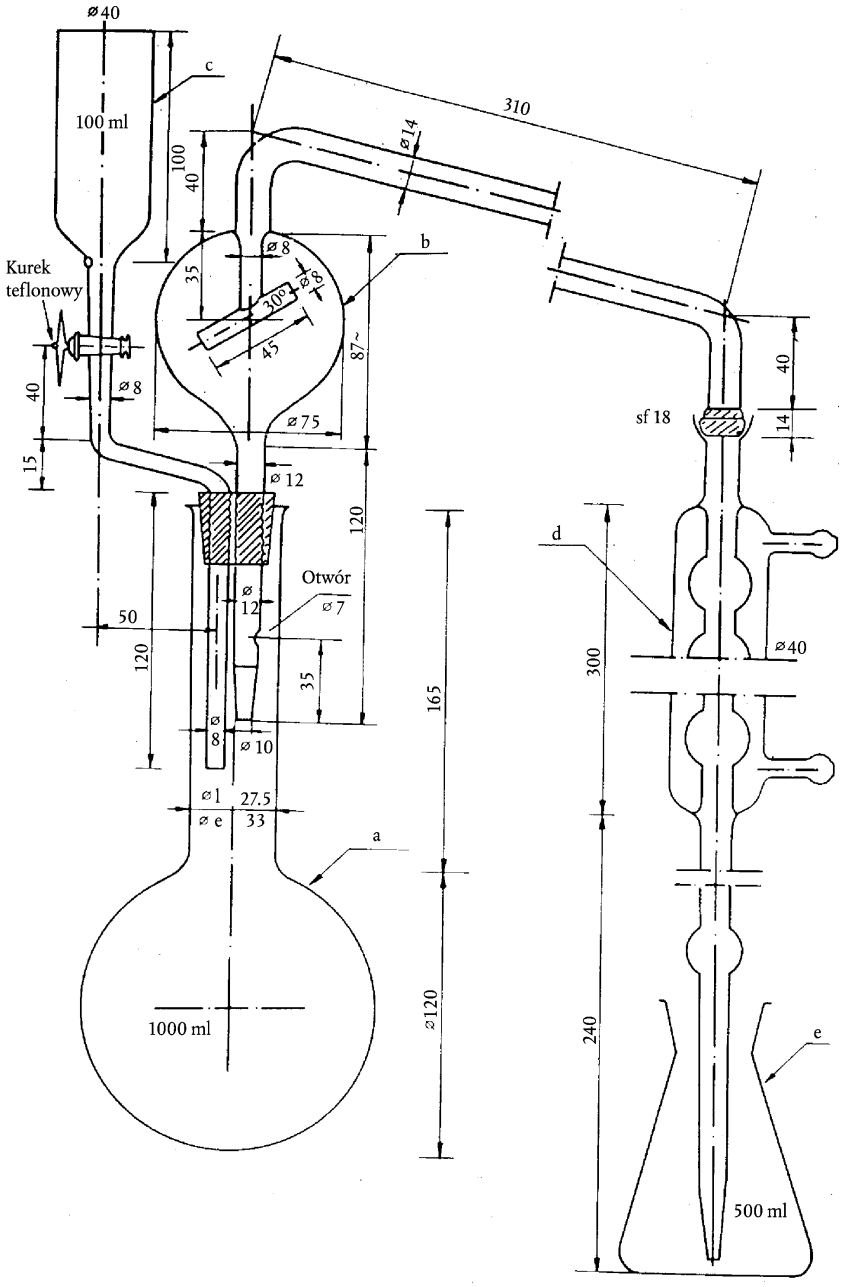
(a) objaśnienia do wzoru obliczania wyniku:

—50 lub 35 = –ilość mililitrów roztworu mianowanego kwasu siarkowego umieszczona w odbieralniku;

— A = –ilość mililitrów wodorotlenku sodu lub potasu użytego do odmiareczkowania;

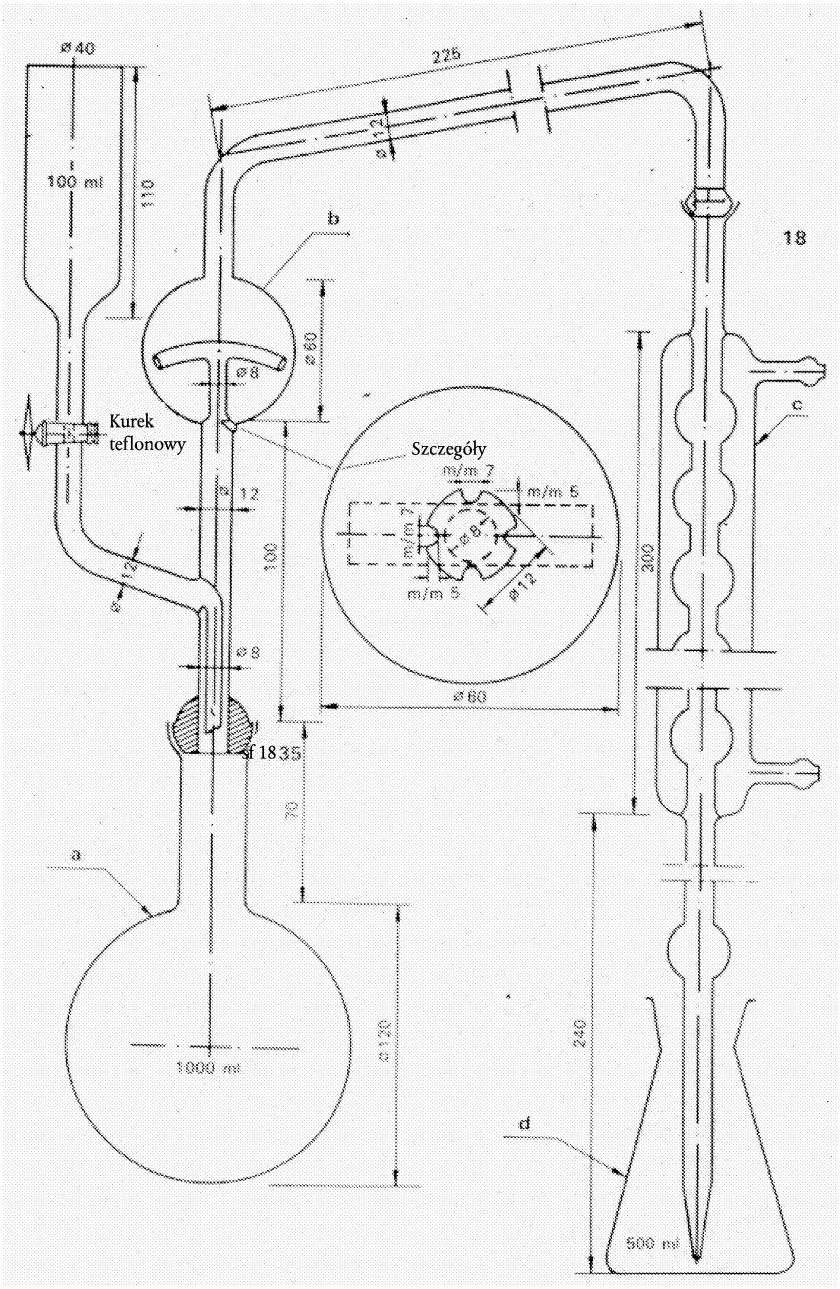
— F = –współczynnik uwzględniający masę odważki, rozcieńczenie, objętość roztworu próbki pobraną do destylacji i równoważnik objętościowy.

▼B


ø40
c
100 ml
100
40
310
ø14
b
ø8
35
30°
ø8
45
87~
Kurek
teflonowy
40
ø8
15
ø75
ø12
120
Otwór
ø7
ø
12
50
120
35
ø
8
ø10
ø1
27.5
ø e
33
a
1000 ml
165
ø120
sf 18
40
14
d
300
ø40
240
e
500 ml

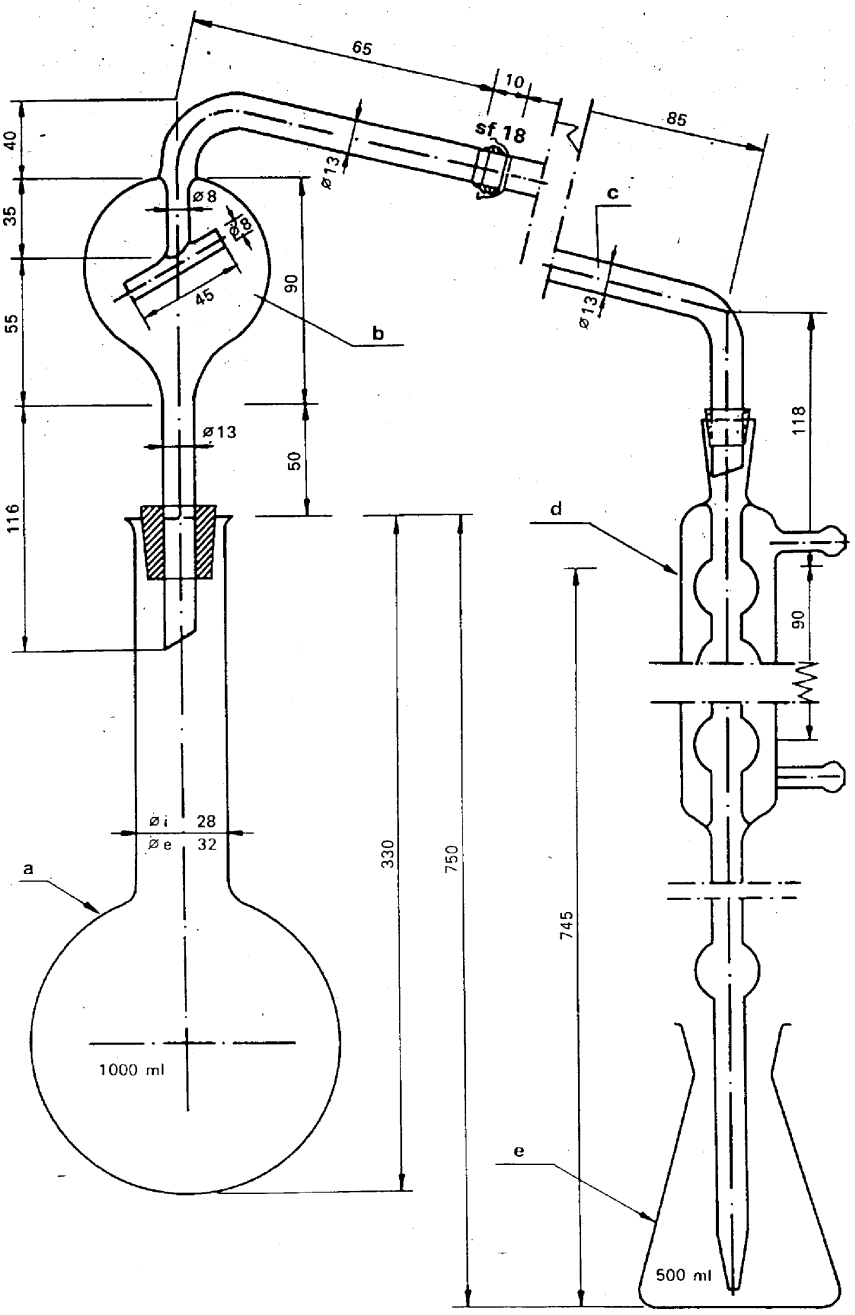
Rysunek 1

▼B


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

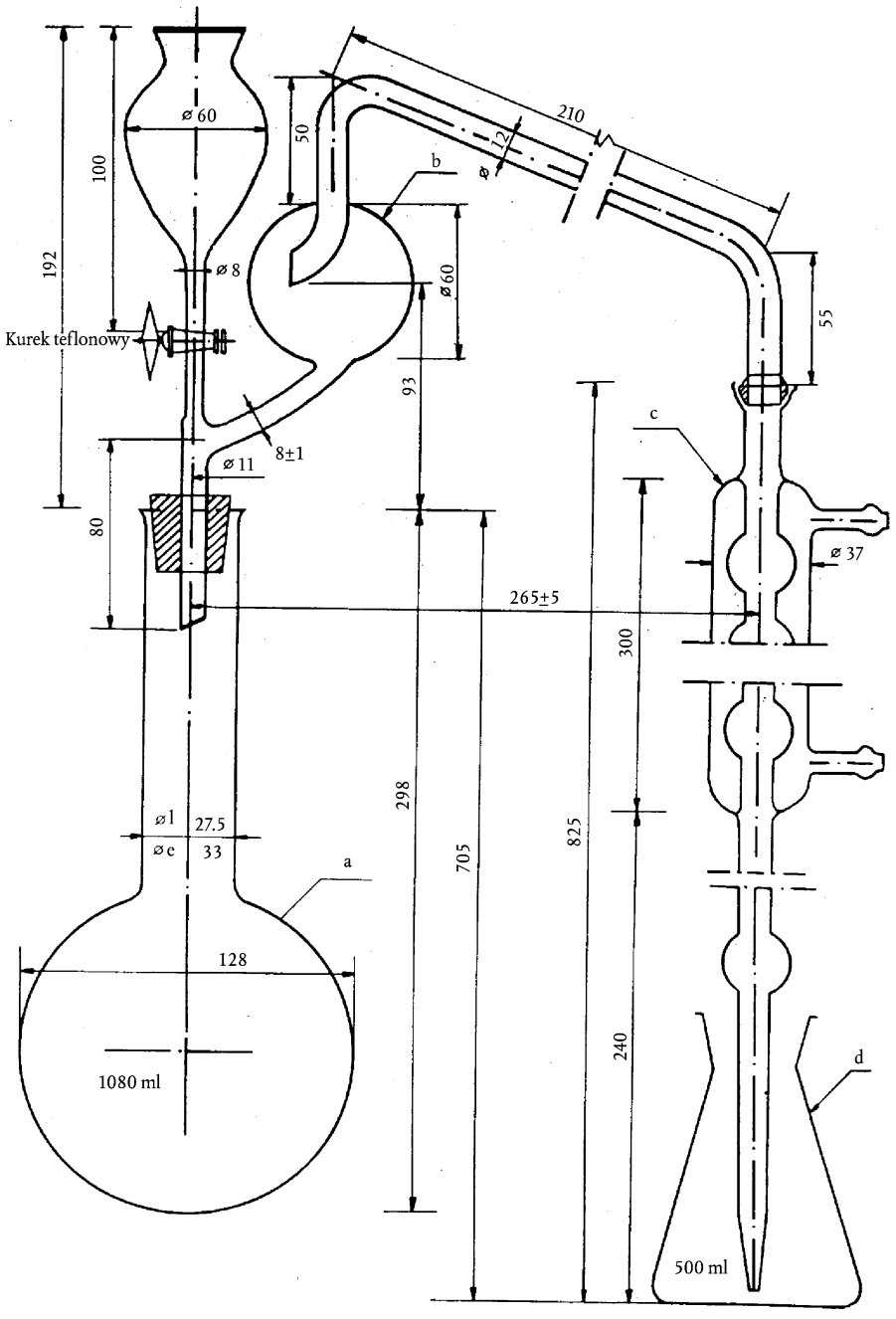
Rysunek 2

▼B


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

Rysunek 3

▼B



ø 60
100
192
ø 8
Kurek teflonowy
50
210
12
ø
b
ø 60
93
55
c
8±1
ø 11
80
ø 37
265±5
300
298
705
825
240
ø l
27.5
ø e
33
a
128
1080 ml
d
500 ml

Rysunek 4

▼B

Objaniania do rysunkw 1, 2, 3 i 4.

Rysunek 1

a) Kolba okrągłodenna z długą szyjką o pojemności 1 000 ml.

b) Rurka destylacyjna z łapaczem kropel połączona z chłodnicą szlifem kulistym (nr 18) (szlif kulisty do połączenia chłodnicy można zastąpić odpowiednim łącznikiem gumowym).

c) Lejek z kurkiem teflonowym, umożliwiającym dodawanie roztworu wodorotlenku sodu (kurek można zastąpić wężem gumowym z zaciskiem).

d) Chłodnica sześciokulowa ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu i połączona na wyjściu ze szklaną rurką przedłużającą chłodnicę za pomocą małej złączki gumowej (podłączenie do rurki destylacyjnej można wykonać za pomocą krótkiego węża, szlif kulisty można zastąpić odpowiednim korkiem gumowym).

e) Kolba o pojemności 500 ml do gromadzenia destylatu (odbieralnik).

Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.

Rysunek 2

a) Kolba okrągłodenna z krótką szyjką, o pojemności 1 000 ml, ze szlifem kulistym (nr 35).

b) Rurka destylacyjna z łapaczem kropel, wyposażona w szlif kulisty (nr 35) na wejściu i szlif kulisty (nr 18) na wyjściu, połączona z boku z lejkiem zaopatrzonym w kurek teflonowy służący do dodawania wodorotlenku sodu.

c) Chłodnica sześciokulowa ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu, połączona na wyjściu ze szklaną rurką przedłużającą za pomocą krótkiego węża gumowego.

d) Kolba o pojemności 500 ml do gromadzenia destylatu (odbieralnik).

Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.

Rysunek 3

a) Kolba okrągłodenna z długą szyjką, o pojemności 750 ml lub 1 000 ml, z rozszerzonym brzegiem.

b) Rurka destylacyjna z łapaczem kropel i szlifem kulistym (nr 18) na wyjściu.

c) Zgięta rurka szklana ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu i stożkiem ściekowym (zamiast szlifu kulistego podłączenie do rurki destylacyjnej można wykonać za pomocą węża gumowego).

d) Chłodnica sześciokulowa połączona na wyjściu ze szklaną rurką przedłużającą za pomocą krótkiego węża gumowego.

e) Kolba o pojemności 500 ml do gromadzenia destylatu (odbieralnik).

Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.

Rysunek 4

a) Kolba okrągłodenna z długą szyjką, o pojemności 1 000 ml, z rozszerzonym brzegiem.

b) Rurka destylacyjna z łapaczem kropel i szlifem kulistym (nr 18) na wyjściu, podłączona z boku do lejka z kurkiem teflonowym, służącym do dodawania roztworu wodorotlenku sodu (zamiast szlifu kulistego można użyć odpowiedniego korka gumowego; kurek przy lejku można zastąpić wężem gumowym z odpowiednim zaciskiem).

c) Chłodnica sześciokulowa ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu, połączona na wyjściu za pomocą złączki gumowej ze szklaną rurką przedłużającą (podłączenie do rurki destylacyjnej można wykonać za pomocą węża gumowego, szlif kulisty można zastąpić odpowiednim korkiem gumowym).

d) Kolba o pojemności 500 ml do gromadzenia destylatu (odbieralnik).

Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.

▼B

Metoda 2.2

Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego

Metoda 2.2.1

Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Ulscha

1. **Dziedzina**

Dokument określa procedurę oznaczania azotu azotanowego i amonowego z redukcją wg Ulscha.

2. **Zakres stosowania**

Wszystkie nawozy azotowe, łącznie z nawozami wieloskładnikowymi, w których azot występuje wyłącznie w postaci azotanowej, lub w postaci amonowej i azotanowej.

3. **Zasada**

Redukcja azotanów i azotynów do amoniaku za pomocą metalicznego żelaza w środowisku kwaśnym, uwolnienie wytworzonego w ten sposób amoniaku przez dodanie nadmiaru wodorotlenku sodu, oddestylowanie i absorpcja amoniaku w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego, a następnie odmiareczkowanie nadmiaru kwasu siarkowego za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu.

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony: zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

▼M4

4.2. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,05 mol/l

▼B

4.3. Wodorotlenek sodu lub potasu, niezawierający węglanów, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l

4.4. Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu około 30 % H_2SO_4 (m/m), niezawierający amoniaku

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

4.6. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 30 % NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), niezawierający amoniaku

4.7. *Roztwory wskaźników*

4.7.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

Roztwór B: rozpuścić 1g błękitu metylenowego w wodzie i uzupełnić do jednego litra.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

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

4.7.2. Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć.

▼B

Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.8. Kawałki pumeksu zapobiegające przegrzewaniu cieczy, przemyte kwasem chlorowodorowym i wyprażone

4.9. Azotan sodu cz.d.a.

5. **Aparatura**

Patrz: metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amonowego".

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1. „Przygotowanie próbki".

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu*

Patrz: metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amonowego".

7.2. *Analiza roztworu*

Umieścić w odbieralniku dokładnie odmierzoną ilość (50 ml) mianowanego roztworu kwasu siarkowego, jak wskazano w tabeli 1, metoda 2.1 (wariant a) i dodać odpowiednią ilość roztworu wskaźnika 4.7 lub 4.7.2. Koniec rurki przedłużającej chłodnicę powinien znajdować się poniżej powierzchni roztworu kwasu w odbieralniku.

Używając pipety, przenieść część klarownego roztworu próbki wg tabeli 1, metoda 2.1 i umieścić w kolbie destylacyjnej aparatu. Dodać 350 ml wody, 20 ml 30 % roztworu kwasu siarkowego (4.4), zamieszać i dodać 5 g zredukowanego żelaza (4.5). Spłukać szyjkę kolby kilkoma mililitrami wody i umieścić w niej mały lejek z długą nóżką odpływową. Kolbę z zawartością podgrzewać na wrzącej łaźni wodnej przez godzinę, a następnie przemyć nóżkę odpływową lejka kilkoma mililitrami wody.

Zestawić aparat destylacyjny tak, aby uniknąć wszelkich strat amoniaku, dodać do zawartości kolby destylacyjnej 50 ml stężonego roztworu wodorotlenku sodu (4.6), lub w przypadku, gdy do rozpuszczenia próbki użyto 20 ml kwasu chlorowodorowego (1 + 1) (4.1), dodać 60 ml stężonego wodorotlenku sodu (4.6). Oddestylować amoniak zgodnie z procedurą podaną w metodzie 2.1.

7.3. *Próba ślepa*

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

7.4. *Badanie kontrolne*

Przed wykonaniem analizy należy sprawdzić czy aparat pracuje prawidłowo oraz czy zastosowana jest odpowiednia metoda analizy, posługując się odpowiednią porcją świeżo przygotowanego roztworu azotanu sodu (4.9) zawierającą 0,045–0,050 g azotu.

8. **Wyrażanie wyników**

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

Metoda 2.2.2

Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Arnda

1. **Dziedzina**

Dokument określa procedurę oznaczania azotu amonowego i azotanowego z redukcją według Arnda (zmodyfikowana dla każdego z wariantów a, b i c).

2. **Zakres stosowania**

Patrz: metoda 2.2.1.

▼B

3. **Zasada**

Redukcja azotanów i azotynów do amoniaku w obojętnym roztworze wodnym za pomocą stopu metali złożonego z 60 % Cu i 40 % Mg (stop Arnda) w obecności chlorku magnezu ($MgCl_2$). Oddestylowanie amoniaku i jego absorpcja w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego.

Odmiareczkowanie nadmiaru kwasu siarkowego za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu.

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

▼M4

4.2. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,05 mol/l

4.3. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,1 mol/l

} dla wariantu a.

4.4. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,1 mol/l

4.5. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,2 mol/l

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

4.6. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,25 mol/l

4.7. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,5 mol/l

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

▼B

4.8. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu: około 2 mol/l

4.9. Stop Arnda cz.d.a., sproszkowany i przesiany przez sito o boku oczka kwadratowego poniżej 1 mm.

4.10. *Chlorek magnezu, roztwór o stężeniu 20 %*

Rozpuścić 200 g chlorku magnezu ($MgCl_2.6H_2O$) w około 600–700 ml wody w jednolitrowej, płaskodennej kolbie. Aby zapobiec powstawaniu piany dodać 15 g siarczanu magnezu ($MgSO_4.7H_2O$).

Po rozpuszczeniu, dodać 2 g tlenku magnezu i kilka kawałków pumeksu zapobiegających wypryskiwaniu cieczy. Zawiesinę zatężyć do 200 ml poprzez gotowanie, usuwając w ten sposób wszelkie ślady amoniaku z odczynników. Schłodzić, uzupełnić wodą do jednego litra i przesączyć.

4.11. *Roztwory wskaźników*

4.11.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

Roztwór B: rozpuścić 1g błękitu metylenowego w wodzie i uzupełnić do jednego litra.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

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

▼B

4.11.2. Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.11.3. Czerwień Kongo, roztwór

Rozpuścić 3 g czerwieni Kongo w 1 litrze ciepłej wody, ochłodzić, i jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten można stosować zamiast wskaźnika mieszanego i czerwieni metylowej do zobojętnienia kwaśnych ekstraktów przed destylacją, stosując 0,5 ml wskaźnika na 100 ml roztworu poddawanego zobojętnieniu.

4.12. Kawałki pumeksu zapobiegające przegrzewaniu cieczy, przemyte kwasem chlorowodorowym i wyprażone

4.13. Azotan sodu cz.d.a.

5. **Aparatura**

Patrz: metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amonowego”.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu do analizy*

Patrz: metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amonowego”.

7.2. *Analiza roztworu*

Zgodnie z wybranym wariantem umieścić w odbieralniku dokładnie odmierzoną ilość mianowanego kwasu siarkowego, jak wskazano w tabeli 1, metoda 2.1. Dodać odpowiednią ilość roztworu wskaźnika (4.11.1 lub 4.11.2) i uzupełnić wodą do objętości 50 ml. Koniec rurki przedłużającej chłodnicę powinien znajdować się poniżej powierzchni roztworu.

Używając pipety, odmierzyć objętość klarownego roztworu zgodnie z tabelą 1 i umieścić w kolbie destylacyjnej aparatu.

Dodać tyle wody, aby uzyskać objętość 350 ml (patrz: uwaga 1), 10 g stopu Arnda (4.9), 50 ml roztworu chlorku magnezu (4.10) i kilka kawałków pumeksu (4.12). Szybko połączyć aparat destylacyjny z kolbą. Ogrzewać łagodnie przez 30 minut, a następnie zwiększyć grzanie, aby oddestylować amoniak. Kontynuować destylację przez około godzinę. Po tym czasie pozostałość w kolbie powinna mieć konsystencję syropu. Po zakończeniu destylacji, odmiareczkować nadmiar kwasu postępując zgodnie z metodą 2.1.

Uwaga 1

Jeśli roztwór próbki ma odczyn kwaśny (dodatek 20 ml HCl (4.1) do rozpuszczenia próbki) porcję pobraną do analizy zobojętnić w następujący sposób: do kolby destylacyjnej zawierającej pobraną porcję roztworu dodać około 250 ml wody, niezbędną ilość jednego ze wskaźników (4.11.1, 4.11.2, 4.11.3) i ostrożnie wymieszać.

Zobojętnić roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/l (4.8) i ponownie zakwasić kroplą kwasu chlorowodorowego (4.1). Następnie, postępować jak wskazano w 7.2 (druga linijka).

7.3. *Próba ślepa*

Próba ślepa powinna zostać wykonana (pomijając próbkę) w tych samych warunkach i uwzględniona przy obliczaniu wyniku końcowego.

▼M4

7.4. *Badanie kontrolne*

Przed wykonaniem analizy należy sprawdzić, czy aparat pracuje właściwie i czy zastosowano prawidłową technikę, posługując się odpowiednią porcją świeżo przygotowanego roztworu azotanu sodu (4.13)

▼M4

zawierającego 0,050–0,150 g azotu azotanowego, zależnie od wybranego wariantu.

▼B

8. **Wyrażanie wyników**

Patrz: metoda 2.2.1.

Metoda 2.2.3

Oznaczanie azotu azotanowego i amonowego według Devarda

1. **Dziedzina**

Dokument określa procedurę oznaczania azotu amonowego i azotanowego z redukcją według Devarda (zmodyfikowana dla każdego z wariantów a, b i c).

2. **Zakres stosowania**

Patrz: metoda 2.2.1.

3. **Zasada**

Redukcja azotanów i azotynów do amoniaku w silnie alkalicznym środowisku za pomocą stopu metali złożonego z 45 % Al, 5 % Zn i 50 % Cu (stop Devarda). Oddestylowanie amoniaku, jego absorpcja w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego, odmiareczkowanie nadmiaru kwasu siarkowego za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu.

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

▼M4

4.2. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,05 mol/l

4.3. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,1 mol/l

} dla wariantu a.

4.4. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,1 mol/l

4.5. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,2 mol/l

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

4.6. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,25 mol/l

4.7. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,5 mol/l

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

▼B

4.8. *Stop Devarda cz.d.a.*

Sproszkowany tak, aby 90–100 % było przesiane przez sito o boku oczka kwadratowego poniżej 0,25 mm oraz 50–75 % przesiane przez sito o boku oczka kwadratowego poniżej 0,075 mm.

Zalecane są opakowania zawierające nie więcej niż 100 g stopu.

4.9. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 30 % NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), niezawierający amoniaku

▼B

4.10. *Roztwory wskaźników*

4.10.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

Roztwór B: rozpuścić 1g błękitu metylenowego w wodzie i uzupełnić do jednego litra.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

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

4.10.2. Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć.

Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.11. Etanol, 95–96 %

4.12. Azotan sodu cz.d.a.

5. **Aparatura**

Patrz: metoda 2.1.

5.1. Aparat do destylacji, składający się z okrągłodennej kolby o odpowiedniej pojemności, podłączonej do chłodnicy rurką destylacyjną z łapaczem kropel, odbieralnik dodatkowo wyposażony w łapacz bańkowy zapobiegający wszelkim stratom amoniaku.

Aparat do oznaczania, wraz ze wszystkimi szczegółami konstrukcyjnymi, przedstawiono na rysunek 5.

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

5.3. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml

5.4. Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów na minutę)

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu do analizy*

Patrz: metoda 2.1 „Oznaczanie azotu amonowego”.

7.2. *Analiza roztworu*

Ilość azotu azotanowego obecna w porcji badanej nie może przekraczać maksymalnej ilości podanej w tabeli 1.

Według wybranego wariantu należy umieścić w odbieralniku dokładnie odmierzoną ilość mianowanego roztworu kwasu siarkowego, jak wskazano w tabeli 1. Dodać odpowiednią ilość roztworu wskaźnika (4.10.1 lub 4.10.2) i uzupełnić wodą do objętości 50 ml. Koniec rurki przedłużającej chłodnicę powinien znajdować się poniżej powierzchni roztworu. Napełnić łapacz bańkowy wodą destylowaną.

Używając pipety, odmierzyć odpowiednią ilość roztworu próbki według tabeli 1, metoda 2.1. i umieścić w kolbie destylacyjnej.

Dodać odpowiednią ilość wody do kolby destylacyjnej w celu otrzymania objętości 250 do 300 ml, 5 ml etanolu (4.11) i 4 g stopu Devarda (4.8) (patrz: uwaga 2).

Uważając, aby uniknąć strat amoniaku, dodać do kolby około 30 ml 30 % roztworu wodorotlenku sodu (4.9), a w przypadku próbek kwaśnych dodatkową ilość wystarczającą do zobojętnienia kwasu chlorowodorowego (4.1) obecnego w próbce do analiz. Połączyć kolbę destylacyjną z aparatem, zapewniając szczelność połączeń. Ostrożnie wstrząsnąć kolbą, aby wymieszać zawartość.

▼B

Łagodnie ogrzewać, tak aby uwalnianie wodoru znacznie obniżyło się w ciągu pół godziny, a ciecz się zagotowała. Kontynuować destylację zwiększając ogrzewanie, tak aby co najmniej 200 ml cieczy oddestylowało w ciągu 30 minut (nie przedłużać destylacji powyżej 45 minut).

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

Uwaga 2

W obecności soli wapnia takich jak azotan wapnia i azotan wapniowo-amonowy konieczne jest dodanie przed destylacją, na każdy gram próbki obecnej w porcji roztworu pobranej do oznaczania, 0,700 g fosforanu sodu ($Na_2HPO_4.2H_2O$), aby zapobiec powstawianiu $Ca(OH)_2$.

7.3. *Próba ślepa*

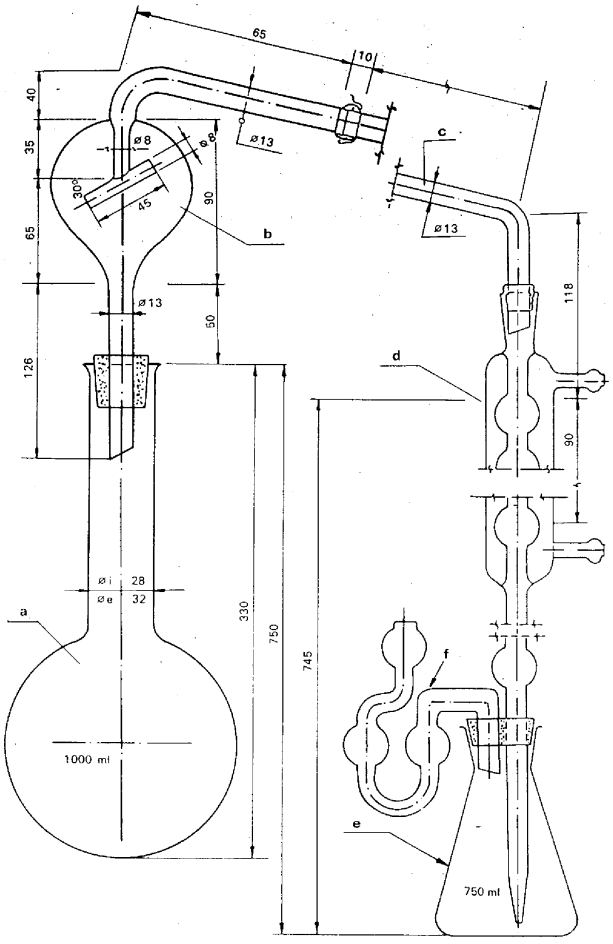
Próba ślepa powinna zostać wykonana (pomijając próbkę) w tych samych warunkach i uwzględniona przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. *Badanie kontrolne*

Przed wykonaniem analizy należy sprawdzić czy aparat pracuje prawidłowo oraz czy zastosowana jest odpowiednia metoda analizy, posługując się odpowiednią porcją świeżo przygotowanego roztworu azotanu sodu (4.12) zawierającą 0,050–0,150 g azotu azotanowego zgodnie z wybranym wariantem.

8. **Wyrażanie wyników**

Patrz: metoda 2.2.1.



Rysunek 5

▼B

Objaśnienia do rysunku 5

a) Kolba okrągłodenna z długą szyjką, o pojemności 750 ml (1 000 ml), z rozszerzonym brzegiem.

b) Rurka destylacyjna z łapaczem kropel i szlifem kulistym (nr 18).

c) Zgięta rurka szklana ze szlifem kulistym (nr 18) na wejściu i stożkiem ściekowym na wyjściu (zamiast szlifu kulistego można użyć odpowiedniej złączki gumowej).

d) Chłodnica sześciokulowa z rurką przedłużającą zamocowaną w korku gumowym utrzymującym łapacz bańkowy.

e) Kolba odbieralnik o pojemności 750 ml.

f) Łapacz bańkowy zapobiegający stratom amoniaku.

Aparatura jest wykonana ze szkła borokrzemowego.

Metody 2.3

Oznaczanie azotu całkowitego

Metoda 2.3.1

Oznaczanie azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia w nieobecności azotanów

1. **Dziedzina**

Dokument określa metodę oznaczania azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia w nieobecności azotanów.

2. **Zakres stosowania**

Wyłącznie dla cyjanamidu wapnia (w nieobecności azotanów).

3. **Zasada**

Mineralizacja badanej próbki metodą Kjeldahla, oddestylowanie powstałego amoniaku, jego absorpcja w znanej objętości mianowanego roztworu kwasu siarkowego i odmiareczkowanie nadmiaru kwasu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu.

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas siarkowy, rozcieńczony (d_{20} = 1,54 g/ml)

Zmieszać jedną objętość kwasu siarkowego (d_{20} = 1,84 g/ml) z jedną objętością wody

4.2. Siarczan potasu cz.d.a.

4.3. Tlenek miedzi (CuO): 0,3–0,4 g do każdego oznaczania lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi ($CuSO_4.5H_2O$) od 0,95–1,25 g do każdego oznaczania.

4.4. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 30 % NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), niezawierający amoniaku

▼M4

4.5. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,05 mol/l

4.6. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,1 mol/l

} dla wariantu a (patrz: metoda 2.1).

4.7. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,1 mol/l

4.8. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,2 mol/l

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

▼M4

4.9. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,25 mol/l

4.10. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,5 mol/l

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

▼B

4.11. *Roztwory wskaźników*

4.11.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

Roztwór B: rozpuścić 1g błękitu metylenowego w wodzie i uzupełnić do jednego litra.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

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

4.11.2. Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.12. Kawałki pumeksu zapobiegające przegrzewaniu cieczy, przemyte kwasem chlorowodorowym i wyprażone

4.13. Tiocyjanian potasu cz.d.a.

5. **Aparatura**

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

5.2. Kolba Kjeldahla z długą szyjką o odpowiedniej pojemności

5.3. Pipety o pojemności 50, 100 i 200 ml

5.4. Kolba pomiarowa o pojemności 250 ml

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu*

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

7.2. *Analiza roztworu*

Za pomocą pipety przenieść 50, 100 lub 200 ml otrzymanego roztworu do kolby destylacyjnej zgodnie z wybranym wariantem a, b, c (wg metody 2.1). Oddestylować amoniak jak opisano w metodzie 2.1, dodając tyle roztworu wodorotlenku sodu (4.4), aby zapewnić znaczny jego nadmiar.

7.3. *Próba ślepa*

Próba ślepa powinna zostać wykonana (pomijając próbkę) w tych samych warunkach i uwzględniona przy obliczaniu wyniku końcowego.

▼B

7.4. *Badanie kontrolne*

Przed wykonaniem analizy należy sprawdzić czy aparat pracuje prawidłowo oraz czy zastosowana jest odpowiednia metoda analizy posługując się odpowiednią ilością wzorcowego roztworu tiocyjanianu potasu (4.13), odpowiadającą stężeniu azotu w próbce.

8. **Wyrażanie wyników**

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

Wariant a: % N = (50 – A) × 0,7

Wariant b: % N = (50 – A) × 0,7

Wariant c: % N = (35 – A) × 0,875

Metoda 2.3.2

Oznaczanie azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia zawierającym azotany

1. **Dziedzina**

Dokument określa metodę oznaczania azotu całkowitego w cyjanamidzie wapnia.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do cyjanamidu wapnia zawierającego azotany.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

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

4.2. Żelazo zredukowane wodorem, proszek

4.3. Siarczan potasu cz.d.a., drobno sproszkowany

▼M4

4.4. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,05 mol/l

4.5. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,1 mol/l

} dla wariantu a (patrz: metoda 2.1).

4.6. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,1 mol/l

4.7. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,2 mol/l

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

4.8. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,25 mol/l

4.9. Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,5 mol/l

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

▼B

4.10. *Roztwory wskaźników*

4.10.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

▼B

Roztwór B: rozpuścić 1g błękitu metylenowego w wodzie i uzupełnić do jednego litra.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

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

4.10.2. Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.11. *Chlorek cynawy, roztwór*

Rozpuścić 120 g $SnCl_2.2H_2O$ w 400 ml stężonego kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) i uzupełnić wodą do 1 litra. Roztwór powinien być całkowicie klarowny i przygotowany bezpośrednio przed użyciem. Sprawą zasadniczą jest sprawdzenie zdolności redukcyjnej chlorku cynawego.

Uwaga

Rozpuścić 0,5 g $SnCl_2.2H_2O$ w 2 ml stężonego kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) i uzupełnić wodą do 50 ml. Następnie należy dodać 5 g soli Rochelle (winian sodowo-potasowy), i taką ilość wodorowęglanu sodu cz.d.a., aby roztwór wykazywał odczyn alkaliczny podczas badania papierkiem lakmusowym.

▼M5

Następnie miareczkować roztworem jodu (I_2) o stężeniu 0,05 mol/l w obecności roztworu skrobi jako wskaźnika.

1 ml roztworu jodu (I_2) 0,05 mol/l odpowiada 0,01128 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

W tak przygotowanym roztworze co najmniej 80 % całkowitej zawartości cyny powinno występować w postaci jonów dwuwartościowych. Do miareczkowania należy użyć co najmniej 35 ml 0,05 mol/l roztworu jodu (I_2).

▼B

4.12. Wodorotlenku sodu, roztwór o stężeniu około 30 % NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), niezawierający amoniaku

4.13. *Wzorcowy roztwór azotanowo-amoniakalny*

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

4.14. Kawałki pumeksu, zapobiegające przegrzewaniu cieczy, przemyte kwasem chlorowodorowym i wyprażone

5. **Aparatura**

Patrz: metoda 2.3.1.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu*

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

▼B

szać i przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia. Zamiast sączenia zawiesiny w celu zastosowania wariantu a, b lub c, użytego w metodzie 2.1, azot amonowy w tym roztworze może zostać oddestylowany bezpośrednio, po dodaniu dużego nadmiaru wodorotlenku sodu (4.12).

7.2. *Analiza roztworu*

Do kolby destylacyjnej za pomocą pipety przenieść 50, 100 lub 200 ml otrzymanego roztworu według wybranego wariantu a, b lub c w metodzie 2.1. Oddestylować amoniak jak opisano w metodzie 2.1, dodając do kolby destylacyjnej tyle roztworu wodorotlenku sodu (4.12), aby zapewnić jego duży nadmiar.

7.3. *Próba ślepa*

Próba ślepa powinna zostać wykonana (pomijając próbkę) w tych samych warunkach i uwzględniona przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. *Badanie kontrolne*

Przed wykonaniem analizy należy sprawdzić czy aparat pracuje prawidłowo oraz czy zastosowano odpowiednią metodę analizy, posługując się roztworem wzorcowym (4.13) zawierającym ilości azotu amonowego i azotanowego porównywalne z ilościami azotu cyjanamidowego i azotu azotanowego zawartego w nitrozowanym cyjanamidzie wapnia.

W tym celu należy umieścić 20 ml roztworu wzorcowego (4.13) w kolbie Kjeldahla.

Wykonać analizę zgodnie z 7.1 i 7.2.

8. **Wyrażanie wyników**

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

Wariant a: % N = (50 – A) × 0,7

Wariant b: % N = (50 – A) × 0,7

Wariant c: % N = (35 – A) × 0,875

Metoda 2.3.3

Oznaczanie azotu całkowitego w moczniku

1. **Dziedzina**

Dokument określa metodę oznaczania azotu całkowitego w moczniku.

2. **Zakres stosowania**

Metoda ma zastosowanie do nawozów mocznikowych, niezawierających azotanów.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas siarkowy, stężony (d_{20} = 1,84 g/ml)

4.2. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 30 % NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), niezawierający amoniaku

▼M4

4.3.	Kwas siarkowy o stężeniu: 0,05 mol/l	dla wariantu a (patrz: metoda 2.1).
4.4.	Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,1 mol/l	
4.5.	Kwas siarkowy o stężeniu: 0,1 mol/l	dla wariantu b (patrz: uwaga 2, metoda 2.1).
4.6.	Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,2 mol/l	
4.7.	Kwas siarkowy o stężeniu: 0,25 mol/l	dla wariantu c (patrz: uwaga 2, metoda 2.1).
4.8.	Roztwór wodorotlenku sodu albo potasu, niezawierający węglanów o stężeniu: 0,5 mol/l	

▼B

4.9. *Roztwory wskaźników*

4.9.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

Roztwór B: rozpuścić 1g błękitu metylenowego w wodzie i uzupełnić do jednego litra.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

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

4.9.2. Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.10. Kawałki pumeksu zapobiegające przegrzewaniu cieczy, przemyte kwasem chlorowodorowym i wyprażone

4.11. Mocznik cz.d.a.

5. **Aparatura**

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

5.2. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml

5.3. Pipety o pojemności 25, 50 i 100 ml

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu*

Odważyć 2,5 g próbki z dokładnością do 0,001 g i umieścić w kolbie Kjeldahla o pojemności 300 ml. Zwilżyć próbkę 20 ml wody. Dodać 20 ml stężonego kwasu siarkowego (4.1) i dodać kilka kawałków pumeksu zapobiegających burzliwemu wrzeniu. W szyjce kolby umieścić lejek z długą nóżką. Zawartość kolby ogrzewać najpierw powoli, a następnie zwiększyć grzanie i kontynuować do chwili pojawienia się białych dymów (30–40 minut).

▼B

Schłodzić i rozcieńczyć wodą do 100–150 ml. Przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, a jeśli jest osad, przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia.

7.2. *Analiza roztworu*

Do kolby destylacyjnej za pomocą pipety przenieść 25, 50 lub 100 ml roztworu otrzymanego zgodnie z wybranym wariantem (patrz: metoda 2.1). Oddestylować amoniak jak opisano w metodzie 2.1, dodając do kolby destylacyjnej tyle roztworu wodorotlenku sodu (d_{20} = 1,33 g/ml) (4.2), aby zapewnić znaczny jego nadmiar.

7.3 *Próba ślepa*

Próba ślepa powinna zostać wykonana (pomijając próbkę) w tych samych warunkach i uwzględniona przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. *Badanie kontrolne*

Przed wykonaniem analizy należy sprawdzić czy aparat pracuje prawidłowo oraz czy zastosowana jest odpowiednia metoda analizy, posługując się odpowiednią porcją świeżo przygotowanego roztworu mocznika (4.11).

8. **Wyrażanie wyników**

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

Wariant a: % N = (50 – A) × 1,12

Wariant b: % N = (50 – A) × 1,12

Wariant c: % N = (35 – A) × 1,40

Metoda 2.4

Oznaczanie azotu cyjanamidowego

1. **Dziedzina**

Dokument określa metodę oznaczania azotu cyjanamidowego.

2. **Zakres stosowania**

Cyjanamid wapnia i mieszanina cyjanamidu wapnia i azotanu wapnia.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla i żadnych związków azotowych.

4.1. Kwas octowy, lodowaty

4.2. Amoniak, roztwór o stężeniu 10 % m/m (d_{20} = 0,96 g/ml)

4.3. *Amoniakalny roztwór srebra, według Tollensa*

Zmieszać 500 ml 10 % roztworu azotanu srebra ($AgNO_3$) z 500 ml 10 % roztworu amoniaku (4.2).

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

4.4. Kwas siarkowy, stężony (d_{20} = 1,84 g/ml)

4.5. Siarczan potasu, cz.d.a.

4.6. Tlenek miedzi (CuO), w ilości 0,3–0,4 g do każdego oznaczania lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi ($CuSO_4.5H_2O$) w ilości 0,95–1,25 g do każdego oznaczania

▼B

4.7. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 30 % NaOH (d_{20} = 1,33 g/ml), niezawierający amoniaku

▼M4

4.8. Kwas siarkowy o stężeniu: 0,05 mol/l

▼B

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

4.10. *Roztwory wskaźników*

4.10.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

Roztwór B: rozpuścić 1g błękitu metylenowego w wodzie i uzupełnić do jednego litra.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

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

4.10.2. Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.11. Kawałki pumeksu zapobiegające przegrzewaniu cieczy, przemyte kwasem chlorowodorowym i wyprażone

4.12. Tiocyjanian potasu cz.d.a.

5. **Aparatura**

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

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

5.3. Kolba Kjeldahla z długą szyjką o odpowiedniej pojemności (300 do 500 ml)

5.4. Pipeta o pojemności 50 ml

5.5. Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów na minutę)

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Środki bezpieczeństwa*

Przy używaniu amoniakalnego roztworu srebra należy używać okularów ochronnych. Gdy na powierzchni cieczy utworzy się cienka błonka, należy zachować szczególne środki ostrożności, ponieważ może dość do eksplozji.

7.2. *Przygotowanie roztworu do badań*

Odważyć 2,5 g próbki z dokładnością do 0,001 g, i umieścić w małym szklanym moździerzu. Rozetrzeć trzykrotnie próbkę z wodą, przenosząc ją po każdym roztarciu do kolby Stohmanna o pojemności 500 ml (5.2). Przenieść ilościowo próbkę do kolby Stohmanna o pojemności 500 ml, przemywając moździerz, tłuczek i lejek wodą. Uzupełnić wodą do około 400 ml. Dodać 15 ml kwasu octowego (4.1).Wytrząsać na wytrząsarce obrotowej (5.5) przez dwie godziny.

Uzupełnić wodą do 500 ml, wymieszać i przesączyć.

Oznaczanie wykonać najszybciej jak to tylko możliwe.

▼B

7.3. *Analiza roztworu*

Przenieść 50 ml przesączu do zlewki o pojemności 250 ml.

Dodać roztwór amoniaku (4.2) do uzyskania lekko alkalicznego odczynu i 30 ml ciepłego amoniakalnego roztworu azotanu srebra (4.3) w celu wytrącenia żółtego kompleksu cyjanamidu srebra. Pozostawić na noc, przesączyć i przepłukać zimną wodą do całkowitego usunięcia amoniaku.

Umieścić wilgotny sączek z osadem w kolbie Kjeldahla, dodać 10–15 g siarczanu potasu (4.5), katalizatora (4.6), w zalecanej ilości, a następnie 50 ml wody i 25 ml stężonego kwasu siarkowego (4.4).

Powoli ogrzewać kolbę, łagodnie wstrząsając, aż zawartość zacznie wrzeć. Zwiększyć grzanie i gotować, aż zawartość kolby stanie się bezbarwna lub lekko zielona.

Kontynuować gotowanie przez jedną godzinę, a następnie pozostawić do ochłodzenia.

Przenieść ilościowo z kolby Kjeldahla do kolby destylacyjnej, dodać kilka kawałków pumeksu zapobiegających miejscowemu przegrzewaniu cieczy (4.11) i uzupełnić wodą do objętości około 350 ml. Wymieszać i ochłodzić.

Oddestylować amoniak zgodnie z metodą 2.1, wariant a, dodając taką ilość roztworu NaOH (4.7), aby zapewnić znaczny jego nadmiar.

7.4. *Próba ślepa*

Próba ślepa powinna zostać wykonana (pomijając próbkę) w tych samych warunkach i uwzględniona przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.5. *Badanie kontrolne*

Przed wykonaniem analizy należy sprawdzić czy aparat pracuje prawidłowo oraz czy zastosowana jest odpowiednia metoda analizy, posługując się odpowiednią ilością wzorcowego roztworu tiocyjanianu potasu (4.12) odpowiadającą 0,05 g azotu.

8. **Wyrażanie wyników**

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

$$\% \, N = (50–A) \times 0,56$$

Metoda 2.5

Spektrofotometryczne oznaczanie biuretu w moczniku

1. **Dziedzina**

Dokument określa metodę oznaczania biuretu w moczniku.

2. **Zakres stosowania**

Metoda jest stosowana wyłącznie do mocznika.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana, niezawierająca dwutlenku węgla i amoniaku. Jakość wody jest szczególnie ważna w tym oznaczaniu.

4.1. Metanol

▼M4

4.2. Roztwór kwasu siarkowego o stężeniu około 0,05 mol/l

▼B

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

4.4. *Alkaliczny roztwór winianu potasowo-sodowego*

W kolbie pomiarowej o pojemności 1 l rozpuścić 40 g wodorotlenku sodu w 500 ml wody i pozostawić do ochłodzenia. Dodać 50 g winianu sodowo-potasowego ($NaKC_4H_4O_6.4H_2O$). Dopełnić wodą do kreski. Przed użyciem pozostawić na 24 godziny.

4.5. *Siarczan miedzi, roztwór*

W kolbie pomiarowej o pojemności 1 l rozpuścić 15 g pięciowodnego siarczanu miedzi ($CuSO_4.5H_2O$) w 500 ml wody. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

4.6. *Biuret, roztwór wzorcowy świeżo przygotowany*

W kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml rozpuścić 0,250 g czystego biuretu ([1]) w wodzie. Dopełnić do 250 ml. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,001 g biuretu.

4.7. *Roztwór wskaźnika*

W kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu, uzupełnić do 100 ml wodą. Jeśli roztwór nie jest klarowny należy go przesączyć.

5. **Aparatura**

5.1. Spektrofotometr lub fotometr z filtrami o odpowiedniej czułości i dokładności pozwalający na wykonanie pomiarów mniejszych niż 0,5 % T ([2]).

5.2. Kolby pomiarowe o pojemności 100, 250 i 1 000 ml

5.3. Pipety o pojemności 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml lub biureta, o pojemności 25 ml z podziałką co 0,05 ml

5.4. Zlewka o pojemności 250 ml

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie krzywej wzorcowej*

Przenieść 0, 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml roztworu wzorcowego biuretu (4.6) do siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. ►M4 Uzupełnić wodą do objętości około 50 ml, dodać jedną kroplę wskaźnika (4.7) i, jeśli to będzie konieczne, zobojętnić kwasem siarkowym o stężeniu 0,05 mol/l (4.2). ◄ Dodać 20 ml alkalicznego roztworu winianu sodowo-potasowego (4.4), a następnie 20 ml roztworu siarczanu miedzi (4.5).

Uwaga

Roztwory (4.4 i 4.5) należy odmierzać za pomocą dwóch biuret lub pipet.

Roztwory w kolbach uzupełnić wodą destylowaną do 100 ml, wymieszać i termostatować przez 15 minut w temp. 30 ± 2°C.

Stosując jako odnośnik roztwór niezawierający biuretu, zmierzyć absorbancję każdego roztworu przy długości fali 546 nm, używając kuwet o odpowiedniej grubości warstwy pochłaniającej.

Sporządzić krzywą wzorcową, zaznaczając wartości absorbancji na osi rzędnych, a na osi odciętych odpowiadające im ilości biuretu w miligramach.

([1]) Biuret można uprzednio oczyścić, przemywając najpierw roztworem amoniaku (10 %), następnie acetonem i susząc pod próżnią.

([2]) Patrz: pkt 9, „Dodatek”.

▼B

7.2. *Przygotowanie roztworu do analizy*

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

Uwaga 1

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

Uwaga 2

Eliminacja opalescencji: jeśli jest obecna jakakolwiek substancja koloidalna, mogą się pojawić trudności podczas sączenia. W takim przypadku roztwór do analizy przygotować następująco: rozpuścić próbkę do badań w 150 ml wody, dodać 2 ml kwasu chlorowodorowego 1 mol/l, przesączyć roztwór przez podwójny twardy sączek do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml. Przemyć sączki wodą i uzupełnić do kreski. Dalej postępować według metody opisanej w 7.3.

7.3. *Oznaczanie*

▼M4

Zależnie od spodziewanej zawartości biuretu, pobrać pipetą 25 albo 50 ml z roztworu wspomnianego w punkcie 7.2, umieścić tę ilość w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml i, w razie konieczności, zobojętnić odczynnikiem o stężeniu 0,05 mol/l lub 0,1 mol/l (4.2 lub 4.3), zależnie od potrzeb, używając czerwieni metylowej jako wskaźnika, a następnie dodać, z tą samą dokładnością, jaką stosowano przy wykreślaniu krzywej wzorcowej, 20 ml alkalicznego roztworu winianu sodowo-potasowego (4.4) oraz 20 ml roztworu miedzi (4.5). Uzupełnić do kreski, dokładnie wymieszać i pozostawić na 15 minut w temperaturze 30 (± 2)°C.

▼B

Następnie wykonać pomiary fotometryczne i obliczyć zawartość biuretu w moczniku.

8. **Wyrażanie wyników**

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

gdzie

C masa biuretu odczytana z krzywej wzorcowej, mg

V objętość roztworu próbki pobrana do oznaczania, ml.

9. **Dodatek**

„Jo” stanowi intensywność promieniowania światła monochromatycznego (dla określonej długości fali) przed przejściem przez ciało transparentne, a „J” stanowi intensywność tego promieniowania po przejściu, a zatem:

— współczynnik transmisji: $T = \frac{J}{Jo}$

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

— absorbancja $E = \log O$

— absorbancja na jednostkę drogi optycznej $k = \frac{E}{S}$

— współczynnik specyficznej absorbancji $K = \frac{E}{C \times S}$

gdzie:

s = grubość warstwy w centymetrach.

c = stężenie w miligramach na litr.

▼B

k = specyficzny współczynnik dla każdej substancji zgodnie z prawem Lamberta-Beera.

Metody 2.6

Oznaczanie różnych postaci azotu w tej samej próbce

Metoda 2.6.1

Oznaczanie różnych postaci azotu w tej samej próbce nawozów zawierających azot: azotanowy, amonowy, amidowy i cyjanamidowi

1. **Dziedzina**

Dokument określa metodę oznaczania jednej postaci azotu w obecności innych postaci azotu.

2. **Zakres stosowania**

Nawozy zamieszczone w załączniku I zawierające azot w różnych postaciach.

3. **Zasada**

3.1. *Całkowity azot rozpuszczalny i nierozpuszczalny*

Zgodnie z listą nawozów (załącznik I), oznaczanie odnosi się do produktów zawierających cyjanamid wapnia.

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

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

W obu przypadkach, amoniak oznacza się wg metody 2.1.

Uwaga

Jeśli analiza wykaże zawartość nierozpuszczalnego azotu powyżej 0,5 %, można przyjąć, że nawóz zawiera inne niż cyjanamidowy postacie nierozpuszczalnego azotu niewymienione w załączniku I.

3.2. *Postacie rozpuszczalnego azotu*

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

3.2.1. azot całkowity rozpuszczalny:

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

3.2.1.2. w obecności azotanów oznacza się stosując mineralizację Kjeldahla porcji roztworu otrzymanej po redukcji metodą Ulscha, w obu przypadkach amoniak oznacza się wg metody 2.1;

3.2.2. azot całkowity rozpuszczalny z wyjątkiem azotu azotanowego oznacza się stosując mineralizację Kjeldahla po uprzednim usunięciu azotu azotanowego w kwaśnym środowisku za pomocą siarczanu żelaza. Amoniak oznacza się metodą 2.1;

3.2.3. azot azotanowy obliczany z różnicy:

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

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

3.2.4. azot amonowy:

▼B

3.2.4.1. azot amonowy sam i w obecności azotu azotanowego oznacza się wg metody 1,

3.2.4.2. w obecności azotu amidowego i/lub azotu cyjanamidowego oznacza się przez destylację na zimno słabo zasadowego roztworu, a wydzielony amoniak jest absorbowany w mianowanym roztworze kwasu siarkowego i oznacza wg metody 2.1;

3.2.5. azot amidowy:

3.2.5.1. przy użyciu ureazy, poprzez konwersję do amoniaku, wydzielony amoniak miareczkuje się mianowanym roztworem kwasu chlorowodorowego,

lub

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

lub

3.2.5.3 oblicza się z różnicy według następującej tabeli:

Przypadek	Azot azotanowy	Azot amonowy	Azot cyjanamidowy	Różnica
1	Nieobecny	Obecny	Obecny	(3.2.1.1) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	Obecny	Obecny	Obecny	(3.2.2) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	Nieobecny	Obecny	Nieobecny	(3.2.1.1) – (3.2.4.2)
4	Obecny	Obecny	Nieobecny	(3.2.2) – (3.2.4.2)

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana.

4.1. Siarczan potasu cz.d.a.

4.2. Żelazo zredukowane wodorem, proszek (zalecona ilość żelaza musi wystarczyć do zredukowania co najmniej 50 mg azotu azotanowego)

4.3. Tiocyjanian potasu cz.d.a.

4.4. Azotan potasu cz.d.a.

4.5. Siarczan amonu cz.d.a.

4.6. Mocznik cz.d.a.

4.7. Kwas siarkowy, roztwór rozcieńczony 1:1: zmieszać jedną objętość kwasu siarkowego (d_{20} = 1,84 g/ml) z jedną objętością wody

▼M4

4.8. Roztwór mianowany kwasu siarkowego o stężeniu: 0,1 mol/l

▼B

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

4.10. Wodorotlenek sodu lub potasu, roztwór o stężeniu 0,2 mol/l, niezawierający węglanów

▼B

4.11. Chlorek cynawy, roztwór

Rozpuścić 120 g $SnCl_2.2H_2O$ w 400 ml stężonego kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) i dopełnić wodą do 1 litra. Roztwór powinien być całkowicie przezroczysty i przygotowany bezpośrednio przez użyciem.

Uwaga

Bardzo ważne jest sprawdzenie zdolności redukcyjnej chlorku cynawego: rozpuścić 0,5 g $SnCl_2.2H_2O$ w 2 ml stężonego kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) i uzupełnić do 50 ml wodą. Następnie dodać 5 g soli Rochelle (winian sodowo-potasowy), a następnie taką ilość wodorowęglanu sodu, aby roztwór przy badaniu wobec papierka lakmusowego wykazywał odczyn alkaliczny.

▼M5

Następnie miareczkować roztworem jodu (I_2) o stężeniu 0,05 mol/l w obecności roztworu skrobi jako wskaźnika.

1 ml roztworu jodu (I_2) 0,05 mol/l odpowiada 0,01128 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

W tak przygotowanym roztworze co najmniej 80 % całkowitej zawartości cyny, powinno występować w postaci jonów dwuwartościowych. Do miareczkowania należy użyć co najmniej 35 ml 0,05 mol/l roztworu jodu (I_2).

▼B

4.12. Kwas siarkowy (d_{20} = 1,84 g/ml)

4.13. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony: zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody

4.14. Kwas octowy: o stężeniu 96–100 %

4.15. Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu około 30 % H_2SO_4 (m/m)

4.16. Siarczan żelaza, krystaliczny, $FeSO_4.7H_2O$

▼M4

4.17. Roztwór mianowany kwasu siarkowego o stężeniu: 0,05 mol/l

▼B

4.18. Alkohol oktylowy

4.19. Węglan potasu, roztwór nasycony

4.20. Wodorotlenek sodu lub potasu, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l (niezawierający węglanów)

4.21. Wodorotlenek baru, roztwór nasycony

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

4.23. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 2 mol/l

4.24. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l

4.25. Roztwór ureazy

Przygotować zawiesinę 0,5 g aktywnej ureazy w 100 ml wody destylowanej. Używając kwasu chlorowodorowego 0,1 mol/l (4.24), doprowadzić pH do 5,4, mierząc pehametrem.

4.26. Ksanthydrol

5 % roztwór w etanolu lub metanolu (4.31) (nie używać odczynnika zawierającego dużą ilość substancji nierozpuszczalnych). Roztwór można przechowywać przez trzy miesiące w dobrze zamkniętej butelce, z dala od światła.

4.27. Tlenek miedzi (CuO): w ilości 0,3–0,4 g do każdego oznaczania lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi ($CuSO_4.5H_2O$) w ilości 0,95–1,25 g

4.28. Kawałki pumeksu, zapobiegające gwałtownemu wrzeniu, wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone

▼B

4.29. Roztwory wskaźników

4.29.1. Roztwór A: rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

Roztwór B: rozpuścić 1g błękitu metylenowego w wodzie i uzupełnić do jednego litra.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

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

4.29.2. Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.30. Papierki wskaźnikowe

Papierki lakmusowe z błękitem bromotymolowym (lub inne papierki w zakresie pH 6–8).

4.31. Etanol lub metanol, roztwór 95 %

5. **Aparatura**

5.1. *Aparat do destylacji*

Patrz: metoda 2.1.

5.2. *Aparat do oznaczania azotu amonowego według 7.2.5.3 (patrz: rysunek 6)*

Aparat składa się z odpowiedniej szklanej płuczki z dwoma szyjkami zaopatrzonymi w szlif, rurki łączącej z łapaczem kropel i rurki do wprowadzania powietrza. Rurki mogą być połączone z płuczką za pomocą gumowego korka. Bardzo ważne jest zapewnienie odpowiedniego kształtu końcówkom rurek doprowadzających powietrze, ponieważ pęcherzyki gazu powinny być dobrze rozproszone w roztworach znajdujących się w płuczce i absorberze. Najlepiej jeśli jest to bełkotka o zewnętrznej średnicy 20 mm i sześciu otworach o średnicy 1 mm znajdujących na obwodzie.

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

Aparat składa się z kolby Erlenmeyera o pojemności 300 ml z wkraplaczem i małym absorberem (patrz: rysunek 7).

5.4. Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów na minutę)

5.5. Pehametr

5.6. Suszarka z regulacją temperatury

5.7. *Szkło:*

pipety o pojemności 2, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 ml,

kolby Kjeldahla z długimi szyjkami o pojemności 300 i 500 ml,

kolby pomiarowe o pojemności 100, 250, 500 i 1 000 ml,

tygle ze spiekiem szklanym, o wielkości porów 5–15 μm,

moździerze.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

▼B

7. **Sposób postępowania**

7.1. Azot całkowity rozpuszczalny i nierozpuszczalny

7.1.1. W nieobecności azotanów

7.1.1.1. Mineralizacja

Odważyć, z dokładnością do 0,001 g, próbkę zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Umieścić w kolbie aparatu do destylacji (5.1). Dodać 10–15 g siarczanu potasu (4.1), katalizator (4.27), i kilka kawałków pumeksu zapobiegających miejscowemu przegrzaniu cieczy (4.28). Następnie dodać 50 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego (4.7) i dokładnie wymieszać. Ogrzewać łagodnie, mieszając od czasu do czasu, aż przestanie tworzyć się piana. Następnie ogrzewać do wrzenia i utrzymywać roztwór w tym stanie wrzenia przez godzinę, aż roztwór stanie się bezbarwny. Przez odpowiednie mieszanie roztworu oczyścić ścianki kolby. Pozostawić do ochłodzenia. Ostrożnie dodawać około 350 ml wody, jednocześnie mieszając, do całkowitego rozpuszczenia osadu. Ochłodzić i podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (5.1).

7.1.1.2. Destylacja amoniaku

►M4 Przy pomocy pipety przenieść do odbieralnika aparatu 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (4.8). ◄ Dodać wskaźnik (4.29.1 lub 4.29.2) i upewnić się, czy końcówka skraplacza jest co najmniej 1 cm poniżej poziomu roztworu.

Zachowując konieczne środki ostrożności, w celu uniknięcia strat amoniaku, należy ostrożnie dodać do kolby destylacyjnej wystarczającą ilość stężonego roztworu wodorotlenku sodu (4.9), aby odczyn cieczy był silnie alkaliczny (zazwyczaj wystarcza 120 ml), sprawdzić dodając kilka kropli fenoloftaleiny. Pod koniec destylacji roztwór powinien być nadal wyraźnie alkaliczny. Wyregulować ogrzewanie kolby w taki sposób, aby oddestylować 150 ml przez pół godziny. Zbadać za pomocą papierka wskaźnikowego (4.30) czy destylacja została zakończona. Jeśli nie, oddestylować dalsze 50 ml i powtórnie sprawdzić, czy dodatkowy destylat wykazuje jeszcze odczyn alkaliczny, stosując papierek wskaźnikowy (4.30). Następnie, należy obniżyć odbieralnik, oddestylować jeszcze kilka milimetrów i spłukać końcówkę skraplacza. Nadmiar kwasu powinien być odmiareczkowany za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,2 mol/l (4.10) do zmiany barwy wskaźnika.

7.1.1.3. Próba ślepa

Próba ślepa powinna zostać wykonana (pomijając próbkę) w tych samych warunkach i uwzględniona przy obliczaniu wyników końcowych.

7.1.1.4. Wyrażanie wyników

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

gdzie

▼M4

a = ilość ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodu albo potasu o stężeniu 0,2 mol/l, użyta do próby ślepej, wykonanej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (5.1) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (4.8),

▼B

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,2 mol/l, użytego do analizy, ml,

M = masa badanej próbki, g.

7.1.2. W obecności azotanów

7.1.2.1. Próbka do badań

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

▼B

7.1.2.2. Redukcja azotanów

Utrzeć próbkę badaną w małym moździerzu z 50 ml wody. Przenieść z minimalna ilością wody destylowanej do kolby Kjeldahla o pojemności 500 ml. Dodać 5 g zredukowanego żelaza (4.2) i 50 ml roztworu chlorku cynawego (4.11). Zmieszać i pozostawić na pół godziny, mieszając po 10 i 20 minutach.

7.1.2.3. Mineralizacja metodą Kjeldahla

Dodać 30 ml kwasu siarkowego (4.12), 5 g siarczanu potasu (4.1), wyliczoną ilość katalizatora (4.27) i kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu (4.28). Ogrzewać łagodnie lekko przechyloną kolbę. Powoli zwiększać ogrzewanie i często mieszać roztwór w celu utrzymania go w stanie zawiesiny: ciecz ciemnieje, a następnie jaśnieje na skutek wytworzenia zielono-żółtej zawiesiny bezwodnego siarczanu żelaza. Podgrzewanie należy dalej kontynuować przez jedną godzinę po otrzymaniu bezbarwnego roztworu, utrzymując roztwór w stanie wrzenia. Pozostawić do ochłodzenia. Ostrożnie wlać do kolby niewielką ilość wody, a następnie powoli dodawać 100 ml wody. Zamieszać i przenieść zawartość do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml. Uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia.

7.1.2.4. Analiza roztworu

Do kolby aparatu destylacyjnego (5.1) przenieść za pomocą pipety porcję zawierającą nie więcej niż 100 mg azotu. Rozcieńczyć do około 350 ml wodą destylowaną, dodać kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu (4.28), połączyć kolbę z aparatem do destylacji i kontynuować oznaczanie jak opisano w 7.1.1.2.

7.1.2.5. Próba ślepa

Patrz: 7.1.1.3.

7.1.2.6. Wyrażanie wyników

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

gdzie

▼M4

a = ilość ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodu albo potasu o stężeniu 0,2 mol/l, użyta do próby ślepej, wykonanej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (5.1) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (4.8),

▼B

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,2 mol/l, użytego do analizy, ml,

M = masa badanej próby zawarta w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania wg 7.1.2.4, g.

7.2. *Azot w postaciach rozpuszczalnych*

7.2.1. Przygotowanie roztworu do analizy

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

7.2.1.1. W przypadku nawozów niezawierających azotu cyjanamidowego

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

7.2.1.2. W przypadku nawozów zawierających azot cyjanamidowy

Dodać do kolby 400 ml wody i kilka kropli czerwieni metylowej (4.29.2). Jeśli to konieczne zakwasić roztwór kwasem octowym (4.14). Dodać 15 ml kwasu octowego (4.14). Wstrząsać na wytrzą-

▼B

sarce obrotowej przez dwie godziny (5.4). W razie potrzeby ponownie zakwasić roztwór w trakcie mieszania, używając kwasu octowego (4.14). Dopełnić wodą do kreski, wymieszać i natychmiast przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia. Niezwłocznie wykonać oznaczenie zawartości azotu cyjanamidowego.

W obu przypadkach, oznaczyć różne rozpuszczalne postacie azotu w dniu sporządzenia roztworu, zaczynając od azotu cyjanamidowego i azotu amidowego, jeśli są obecne.

7.2.2. Azot całkowity rozpuszczalny

7.2.2.1. W nieobecności azotanów

Do kolby Kjeldahla o pojemności 300ml odpipetować porcję przesączu (7.2.1.1 lub 7.2.1.2) zawierającą najwyżej 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (4.12), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (4.27) i kilka kawałków pumeksu (4.28). Najpierw ogrzewać łagodnie, aż do rozpoczęcia mineralizacji, a następnie w wyższej temperaturze, do czasu, aż roztwór stanie się bezbarwny lub lekko zielony i będzie widać wyraźnie białe dymy. Po schłodzeniu, przenieść roztwór ilościowo do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć do około 500 ml wodą, dodać kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu (4.28). Połączyć kolbę z aparatem destylacyjnym (5.1) i dalej wykonywać oznaczanie jak opisano w 7.1.1.2.

7.2.2.2. W obecności azotanów

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 500 ml przenieść za pomocą pipety porcję przesączu zawierającą nie więcej niż 40 mg azotu azotanowego (7.2.1.1) lub (7.2.1.2). Na tym etapie analizy całkowita ilość azotu nie jest istotna. Dodać 10 ml 30 % kwasu siarkowego (4.15), 5 g zredukowanego żelaza (4.2) i natychmiast przykryć kolbę Erlenmeyera szkiełkiem zegarkowym. Ogrzewać łagodnie do czasu, aż reakcja przestanie być burzliwa. Na tym etapie zaprzestać podgrzewania i pozostawić kolbę na trzy godziny w temperaturze pokojowej. Przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, pozostawiając nierozpuszczone żelazo i dopełnić wodą do kreski. Wymieszać dokładnie i przenieść za pomocą pipety do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml porcję zawierająca najwyżej 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (4.12), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (4.27) oraz kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu (4.28). Najpierw ogrzewać łagodnie do wyższej temperatury, aż roztwór stanie się bezbarwny lub lekko zielony i będzie widać wyraźnie białe dymy. Po ochłodzeniu, przenieść roztwór ilościowo do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć do około 500 ml wodą i dodać kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu (4.28). Podłączyć kolbę do aparatu destylacyjnego (5.1) i kontynuować oznaczanie jak opisano w 7.1.1.2.

7.2.2.3. Próba ślepa

Patrz: 7.1.1.3.

7.2.2.4. Wyrażanie wyników

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

gdzie

▼M4

a = ilość ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodu albo potasu o stężeniu 0,2 mol/l, użyta do próby ślepej, wykonanej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (5.1) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (4.8),

▼B

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,2 mol/l, użytego do analizy, ml,

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

▼B

7.2.3. Azot całkowity rozpuszczalny z wyjątkiem azotu azotanowego

Do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml Przenieść za pomocą pipety porcję przesączu zawierającą nie więcej niż 50 mg azotu (7.2.1.1) lub (7.2.1.2). Rozcieńczyć do 100 ml wodą, dodać 5 g siarczanu żelaza (4.16), 20 ml stężonego kwasu siarkowego (4.12) i kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu (4.28). Najpierw ogrzewać łagodnie do wyższej temperatury, aż pojawią się białe dymy. Kontynuować mineralizację przez 15 minut. Zaprzestać grzania, wprowadzić tlenek miedzi (4.27) będący katalizatorem i utrzymywać temperaturę tak, aby białe dymy wydzielały się przez następne 10–15 minut. Po ochłodzeniu przenieść ilościowo zawartość kolby Kjeldahla do kolby destylacyjnej aparatu (5.1). Rozcieńczyć do około 500 ml wodą i dodać kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu (4.28). Połączyć kolbę z aparatem destylacyjnym i kontynuować oznaczanie jak opisano w 7.1.1.2.

7.2.3.1. Próba ślepa

Patrz: 7.1.1.3.

7.2.3.2. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

▼M4

a = ilość ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodu albo potasu o stężeniu 0,2 mol/l, użyta do próby ślepej, wykonanej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (5.1) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (4.8),

▼B

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,2 mol/l, użytego do analizy, ml,

M = masa badanej próbki zawarta w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.2.4. Azot azotanowy

7.2.4.1. W nieobecności cyjanamidu wapnia

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

7.2.4.2. W obecności cyjanamidu wapnia

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

7.2.5. Azot amonowy

7.2.5.1. W obecności azotu azotanowego

Przenieść za pomocą pipety porcję przesączu (7.2.1.1), zawierającą najwyżej 100 mg azotu amonowego, do kolby aparatu destylacyjnego (5.1). Dodać wody do objętości 350 ml oraz kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu (4.28). Połączyć kolbę z aparatem destylacyjnym, dodać 20 ml roztworu wodorotlenku sodu (4.9) i destylować, jak opisano w 7.1.1.2.

7.2.5.2. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

▼M4

a = ilość ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodu albo potasu o stężeniu 0,2 mol/l, użyta do próby ślepej, wykonanej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu (5.1) 50 ml

▼M4

mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (4.8),

▼B

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,2 mol/l, użytego do analizy, ml,

M = masa badanej próbki zawartej w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.2.5.3. W obecności mocznika i/lub azotu cyjanamidowego.

►M4 Używając pipety, przenieść do suchej kolby aparatu (5.2) odpowiednią porcję przesączu (7.2.1.1 lub 7.2.1.2) zawierającą nie więcej niż 20 mg azotu amonowego. Następnie zmontować aparat. Do kolby Erlenmeyera o pojemności 300 ml odpipetować 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,05 mol/l (4.17) oraz dodać ilość wody destylowanej wystarczającą do tego, aby poziom cieczy znajdował się około 5 cm powyżej otworu rurki doprowadzającej. ◄ Wprowadzić, poprzez boczną szyjkę kolby, wodę destylowaną do objętości około 50 ml. Wymieszać. Aby uniknąć pienienia w trakcie napowietrzania, dodać kilka kropli alkoholu oktylowego (4.18). Następnie zalkalizować roztwór dodając 50 ml nasyconego roztworu węglanu potasu (4.19) i natychmiast rozpocząć destylację amoniaku uwolnionego z zimnej zawiesiny. Konieczny jest silny strumień powietrza (przepływ około 3 litry na minutę), oczyszczonego przez przepuszczenie przez płuczki zawierające rozcieńczony kwas siarkowy i rozcieńczony wodorotlenek sodu. Zamiast sprężonego powietrza można użyć pompy próżniowej (pompki wodnej) pod warunkiem, że rurka doprowadzająca jest wystarczająco szczelnie podłączona z naczyniem stosowanym do odzysku amoniaku. Zazwyczaj usuwanie amoniaku jest zakończone po trzech godzinach. Należy się upewnić czy cały amoniak został oddestylowany. Po zakończeniu operacji, odłączyć kolbę od aparatu, przepłukać koniec rurki oraz ścianki kolby niewielką ilością wody destylowanej. Nadmiar kwasu odmiareczkować za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu 0,1 mol/l (4.20), aż do momentu zmiany barwy wskaźnika na zieloną (4.29.1).

7.2.5.4. Próba ślepa

Patrz: 7.1.1.3.

7.2.5.5. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

▼M4

a = ilość ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodu albo potasu o stężeniu 0,1 mol/l, użyta do próby ślepej, wykonanej przez odpipetowanie do 300-mililitrowej kolby Erlenmeyera aparatu (5.2) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,05 mol/l (4.17),

▼B

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,1 mol/l, użytego do analizy, ml,

M = masa badanej próbki zawarta w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.2.6. Azot amidowy

7.2.6.1. Metoda z zastosowaniem ureazy

Do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml przenieść za pomocą pipety odpowiednią porcję przesączu (7.2.1.1 lub 7.2.1.2), zawierającą nie więcej niż 250 mg azotu amidowego. W celu wytrącenia fosforanów dodać niewielką ilość nasyconego roztworu wodorotlenku baru (4.21). Następnie usunąć nadmiar jonów baru (i jakichkolwiek rozpuszczonych jonów wapniowych) za pomocą 10 % roztworu węglanu sodu (4.22).

Roztwór odstawić i sprawdzić czy wytrącenie było całkowite. Dopełnić do kreski, zamieszać i przesączyć przez karbowany sączek.

▼B

Odpipetować 50 ml przesączu do 300 ml kolby Erlenmeyera aparatu (5.3). Zakwasić przesącz kwasem chlorowodorowym 2 mol/l (4.23) do pH = 3,0 zmierzonego pehametrem (5.5). Następnie zwiększyć pH do 5,4 za pomocą wodorotlenku sodu 0,1 mol/l (4.20).

W celu uniknięcia strat amoniaku podczas rozkładu za pomocą ureazy, kolbę Erlenmeyera zakryć korkiem zaopatrzonym we wkraplacz i mały łapacz bańkowy zawierający dokładnie 2 ml mianowanego roztworu kwasu chlorowodorowego 0,1 mol/l (4.24). Wprowadzić przez wkraplacz 20 ml roztworu ureazy (4.25) i pozostawić kolbę na jedną godzinę w temperaturze 20–25 °C. Następnie, odpipetować 25 ml mianowanego roztworu kwasu chlorowodorowego 0,1 mol/l (4.24) i poprzez wkraplacz dodać do roztworu. Wkraplacz przemyć niewielką ilością wody. W ten sam sposób przenieść ilościowo zawartość łapacza bańkowego do roztworu znajdującego się w kolbie Erlenmeyera. Nadmiar kwasu odmiareczkować za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu 0,1 mol/l (4.20) do uzyskania pH 5,4 mierzonego pehametrem.

7.2.6.2. Próba ślepa

Patrz: 7.1.1.3.

7.2.6.3. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

a = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,1 mol/l, użytego do próby ślepej wykonanej w tych samych warunkach co analiza, ml,

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,1 mol/l, użytego do analizy, ml,

M = masa badanej próby zawarta w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania, g.

Uwagi

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

2) Miareczkowanie można również wykonać przy użyciu wskaźnika (4.29.2), jednak w tym przypadku trudniej jest zaobserwować koniec reakcji.

7.2.6.4. Metoda grawimetryczna z użyciem ksanthydrolu

Do zlewki o pojemności 250ml przenieść za pomocą pipety odpowiednią porcję przesączu (7.2.1.1 lub 7.2.1.2), zawierającą nie więcej niż 20 mg mocznika. Dodać 40 ml kwasu octowego (4.14). Mieszać szklaną bagietką przez 1 minutę pozostawić na 5 minut do skoagulowania osadu i przesączyć do zlewki o pojemności 100 ml. Osad przemyć kilkoma mililitrami kwasu octowego (4.14) i dodawać do przesączu, kropla po kropli 10 ml ksanthydrolu (4.26), stale mieszając szklaną bagietką. Odstawić do czasu pojawienia się osadu i ponownie mieszać przez jedną lub dwie minuty. Odstawić na półtorej godziny. Przesączyć przez szklany tygiel filtracyjny, uprzednio wysuszony i zważony. Osad przemyć trzykrotnie porcjami etanolu po 5 ml (4.31) bez próby usunięcia całego kwasu octowego. Tygiel z osadem umieścić w suszarce, suszyć w temperaturze 130 °C przez 1godzinę (nie przekraczać 145 °C). Pozostawić do schłodzenia w eksykatorze i zważyć.

7.2.6.5. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

m_1 = masa otrzymanego osadu, g,

M_2 = masa próbki, zawarta w porcji roztworu pobranej do oznaczania, g.

▼B

Wynik skorygować uwzględniając próbę ślepą. Biuret można oznaczać razem z azotem amidowym bez większego błędu, ponieważ zawartość biuretu jest niewielka w stosunku do wartości bezwzględnej w nawozach wieloskładnikowych.

7.2.6.6. Metoda obliczania z różnicy

Zawartość azotu amidowego można obliczyć również według następującej tabeli:

Przypadek	N Azotanowy	N Amonowy	N Cyjanamidowy	N Amidowy
1	Nieobecny	Obecny	Obecny	(7.2.2.4) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	Obecny	Obecny	Obecny	(7.2.3.2) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
3	Nieobecny	Obecny	Nieobecny	(7.2.2.4) – (7.2.5.5)
4	Obecny	Obecny	Nieobecny	(7.2.3.2) – (7.2.5.5)

7.2.7. Azot cyjanamidowy

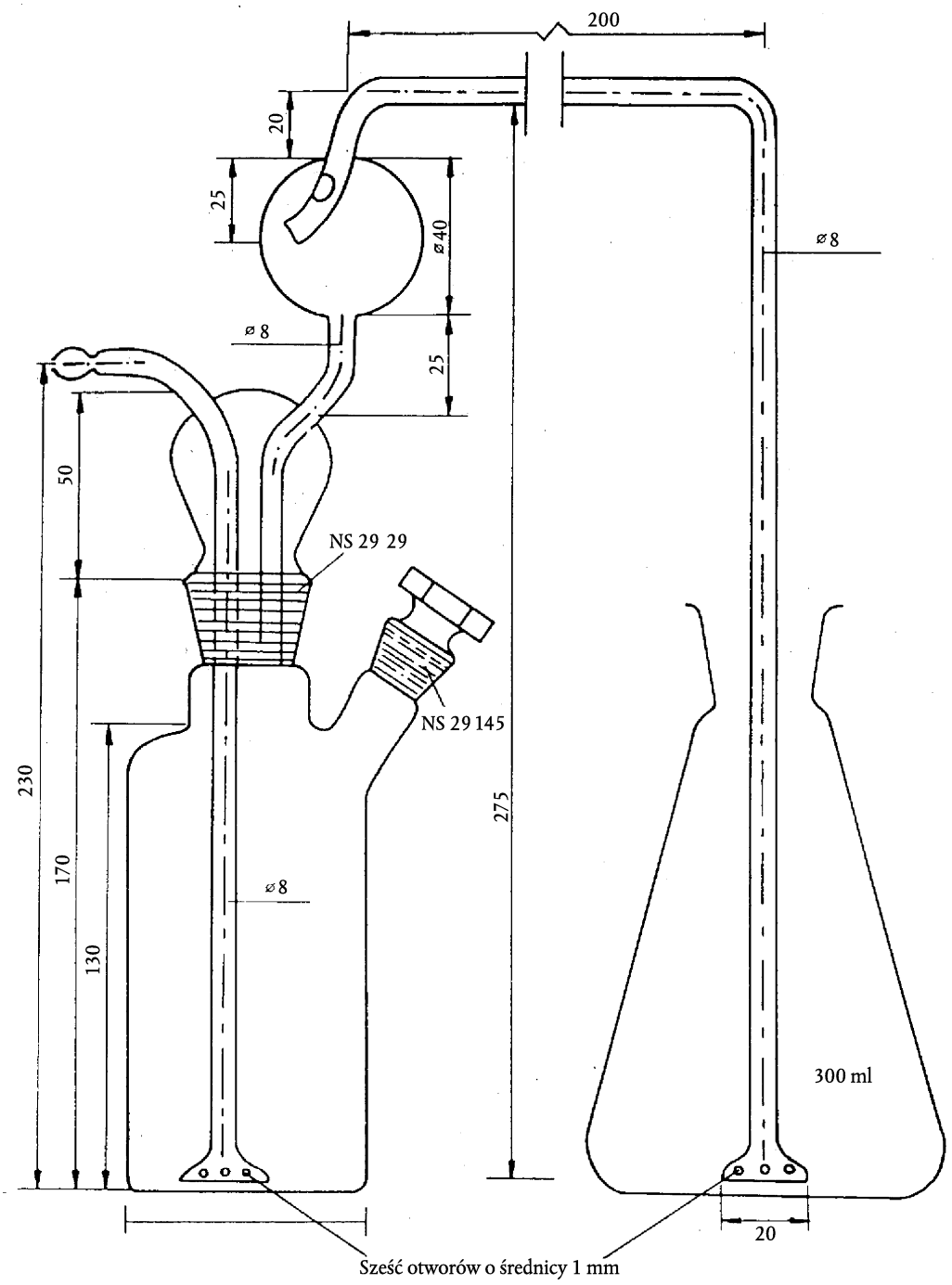
Pobrać porcję przesączu (7.2.1.2) zawierającego 10–30 mg azotu cyjanamidowego i umieścić w zlewce o pojemności 250-ml. Kontynuować analizę według Metody 2.4.

8. **Weryfikacja wyników**

8.1. W pewnych przypadkach może pojawić się różnica pomiędzy zawartością azotu całkowitego otrzymaną bezpośrednio z odważonej próbki (7.1), a całkowitym azotem rozpuszczalnym (7.2.2). Jednak różnica ta nie powinna wynosić więcej niż 0,5 %. Jeśli tak nie jest, to nawóz zawiera inne postacie nierozpuszczalnego azotu, niezawarte w załączniku I.

8.2. Przed każda analizą należy się upewnić, czy aparat pracuje prawidłowo i zastosowana została właściwa metoda stosując roztwór wzorcowy zawierający różne postacie azotu w proporcjach podobnych do tych jak w próbce do badań. Roztwór wzorcowy przygotowuje się z roztworów wzorcowych tiocyjanianu potasu (4.3), azotanu potasu (4.4), siarczanu amonu (4.5) i mocznika (4.6).

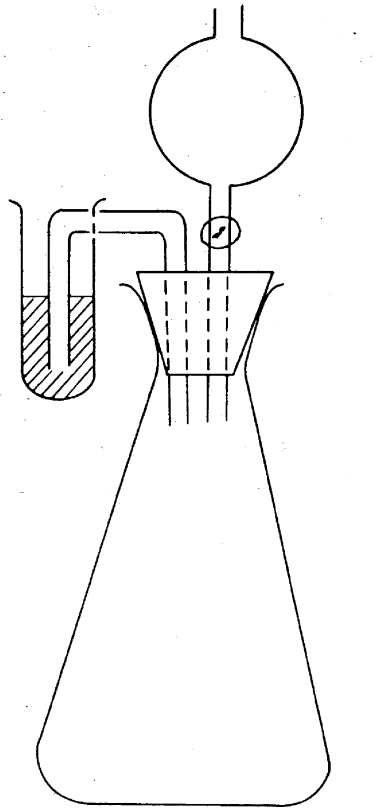
▼B



Rysunek 6

Aparat do oznaczania azotu amonowego (7.2.5.3)

▼B



Rysunek 7

Aparat do oznaczania azotu cyjanamidowego (7.2.6.1)

▼B

Metoda 2.6.2

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

1. **Dziedzina**

Dokument określa uproszczone metody oznaczania różnych postaci azotu w nawozach zawierających wyłącznie azot w postaci azotanowej, amonowej i amidowej.

2. **Zakres stosowania**

Metodę można być stosować do wszystkich nawozów wymienionych w Załączniku I, które zawierają wyłącznie azot azotanowy, amonowy i amidowy.

3. **Zasada**

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

3.1. *Azot całkowity rozpuszczalny:*

3.1.1. w nieobecności azotanów, poprzez bezpośrednią mineralizację roztworu metodą Kjeldahla,

3.1.2. w obecności azotanów, poprzez bezpośrednią mineralizację metodą Kjeldahla porcji roztworu po uprzedniej redukcji wg Ulscha. W obu przypadkach amoniak oznacza się jak opisano w metodzie 2.1;

3.2. azot całkowity rozpuszczalny z wyjątkiem azotu azotanowego, poprzez mineralizację metodą Kjeldahla, po usunięciu azotu azotanowego w środowisku kwaśnym za pomocą siarczanu żelazawego; amoniak oznacza się jak opisano w metodzie 2.1;

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

3.4. azot amonowy, oznacza się poprzez destylację na zimno roztworu po lekkiej alkalizacji; amoniak absorbuje się w roztworze kwasu siarkowego i oznacza metodą 2.1;

3.5. *Azot amidowy:*

3.5.1. poprzez konwersję azotu amidowego do amoniaku za pomocą ureazy, który z kolei oznacza się poprzez miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu chlorowodorowego,

3.5.2. metodą grawimetryczną z użyciem ksanthydrolu; współstrącający się biuret może być oznaczany wraz z azotem amidowym z niewielkim błędem, ponieważ zawartość biuretu jest niska w stosunku do wartości bezwzględnej w nawozach wieloskładnikowych.

3.5.3. Oblicza się z różnicy zgodnie z następująca tabelą:

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub demineralizowana.

4.1. Siarczan potasu cz.d.a.

4.2. Żelazo zredukowane wodorem, proszek (wyliczona ilość żelaza powinna wystarczyć do zredukowania co najmniej 50 mg azotu azotanowego)

4.3. Azotan potasu cz.d.a.

▼B

4.4. Siarczan amonu cz.d.a.

4.5. Mocznik cz.d.a.

▼M4

4.6. Roztwór kwasu siarkowego o stężeniu: 0,1 mol/l

▼B

4.7. Wodorotlenek sodu, roztwór stężony około 30 % (m/m) NaOH, niezawierający amoniaku

4.8. Wodorotlenek sodu lub potasu, roztwór o stężeniu 0,2 mol/l, niezawierający węglanów

4.9. Kwas siarkowy, stężony (d_{20} = 1,84 g/ml)

4.10. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony w stosunku (1:1): zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody

4.11. Kwas octowy o stężeniu 96 – 100 %

4.12. Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu około 30 % H_2SO_4 (m/m), niezawierający amoniaku

4.13. Siarczan żelazawy: krystaliczny, $FeSO_4.7H_2O$

▼M4

4.14. Mianowany roztwór kwasu siarkowego o stężeniu: 0,05 mol/l

▼B

4.15. Alkohol oktylowy

4.16. Węglan potasu, roztwór nasycony

4.17. Wodorotlenek sodu lub potasu, roztwór o stężeniu: 0,1 mol/l

4.18. Wodorotlenek baru, roztwór nasycony

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

4.20. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu: 2 mol/l

4.21. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu: 0,1 mol/l

4.22. *Roztwór ureazy*

Przygotować zawiesinę 0,5 g aktywnej ureazy w 100 ml wody destylowanej. Używając kwasu chlorowodorowego 0,1 mol/l (4.21), doprowadzić pH do 5,4, mierząc pehametrem.

4.23. *Ksanthydrol*

5 % roztwór w etanolu lub metanolu (4.28) (nie używać odczynnika zawierającego dużą ilość substancji nierozpuszczalnych). Roztwór można przechowywać przez trzy miesiące w dobrze zamkniętej butelce, z dala od światła.

4.24. *Katalizator*

Tlenek miedzi (CuO): w ilości 0,3–0,4 g do każdego oznaczania lub równoważna ilość pięciowodnego siarczanu miedzi ($CuSO_4.5H_2O$) w ilości 0,95–1,25 g.

4.25. Kawałki pumeksu, zapobiegające gwałtownemu wrzeniu, wymyte w kwasie chlorowodorowym i wyprażone

4.26. *Roztwory wskaźników*

4.26.1. Wskaźnik mieszany

Roztwór A: rozpuścić 1g czerwieni metylowej w 37 ml 0,1 mol/l roztworu wodorotlenku sodu i uzupełnić wodą do objętości jednego litra.

Roztwór B: rozpuścić 1g błękitu metylenowego w wodzie i uzupełnić do jednego litra.

Zmieszać jedną objętość roztworu A z dwiema objętościami roztworu B.

▼B

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

4.26.2. Roztwór czerwieni metylowej

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej w 50 ml 95 % etanolu. Uzupełnić do 100 ml wodą i, jeśli to konieczne, przesączyć. Wskaźnik ten (cztery do pięciu kropli) można stosować zamiast wskaźnika mieszanego.

4.27. *Papierki wskaźnikowe*

Papierki lakmusowe z błękitem bromotymolowym (lub inne papierki w zakresie pH 6–8).

4.28. Etanol lub metanol, roztwór: 95 % (m/m)

5. **Aparatura**

5.1. *Aparat do destylacji*

Patrz: metoda 2.1.

5.2. *Aparat do oznaczania zawartości azotu amonowego (7.5.1)*

Patrz: metoda 2.6.1. i rysunek 6.

5.3. *Aparat do oznaczania zawartości azotu amidowego według metody z ureazą (7.6.1)*

Patrz: metoda 2.6.1. i rysunek 7.

5.4. Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów na minutę)

5.5. Pehametr

5.6. *Szkło:*

pipety o pojemności 2, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 ml,

kolby Kjeldahla z długą szyjką o pojemności 300 i 500 ml,

kolby pomiarowe o pojemności 100, 250, 500 i 1 000 ml,

tygle ze spiekiem szklanym, o wielkości porów 5–15 μm,

moździerz.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu do analizy*

Odważyć 10 g próbki z dokładnością do 1 mg i przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml. Dodać 50 ml wody, a następnie 20 ml rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego (4.10). Wstrząsnąć i odstawić do czasu zakończenia wydzielania się CO_2. Dodać 400 ml wody, wytrząsać przez pół godziny (5.4); dopełnić wodą do kreski, wymieszać, przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia.

7.2. *Azot całkowity*

7.2.1. W nieobecności azotanów

Odpipetować do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml porcję przesączu (7.1) zawierającą nie więcej niż 100 mg azotu. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (4.9), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (4.24) oraz kilka kawałków pumeksu zapobiegających przegrzewaniu roztworu. Ogrzewać najpierw łagodnie, aż do rozpoczęcia reakcji, a następnie ogrzewać do wyższej temperatury, aż roztwór stanie się bezbarwny lub lekko zielony i pojawią się białe dymy. Po schłodzeniu, przenieść roztwór ilościowo do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć do około 500 ml wodą, i dodać kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu (4.25). Połączyć kolbę z aparatem destylacyjnym (5.1) i kontynuować oznaczanie jak opisano w 7.1.1.2, metoda 2.6.1.

▼B

7.2.2. W obecności azotanów

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 500 ml odpipetować porcję przesączu (7.1), zawierającą nie więcej niż 40 mg azotu azotanowego. (Na tym etapie analizy całkowita ilość azotu nie jest istotna). Dodać 10 ml 30 % kwasu siarkowego (4.12), 5 g zredukowanego żelaza (4.2) i natychmiast przykryć kolbę Erlenmeyera szkiełkiem zegarkowym. Ogrzewać łagodnie aby reakcja była wyraźna, ale nie burzliwa. Na tym etapie zaprzestać podgrzewania i pozostawić kolbę na trzy godziny w temperaturze pokojowej. Przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, nie zwracając uwagi na nierozpuszczone żelazo, dopełnić wodą do kreski, dokładnie wymieszać. Odmierzyć za pomocą pipety porcję zawierającą najwyżej 100 mg azotu do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml. Dodać 15 ml stężonego kwasu siarkowego (4.9), 0,4 g tlenku miedzi lub 1,25 g siarczanu miedzi (4.24) oraz kilka kawałków pumeksu zapobiegających przegrzewaniu. Podgrzewać najpierw łagodnie do rozpoczęcia reakcji, a następnie zwiększyć grzanie, aż roztwór stanie się bezbarwny lub lekko zielony i pojawią się białe dymy. Po schłodzeniu, przenieść roztwór ilościowo do kolby destylacyjnej, rozcieńczyć do około 500 ml wodą, i dodać kilka kawałków pumeksu (4.25). Kolbę połączyć z aparatem destylacyjnym (5.1) i kontynuować oznaczanie jak opisano w (7.1.1.2), metoda 2.6.1.

7.2.3. Próba ślepa

Przeprowadzić ślepą próbę (pomijając próbkę) w tych samych warunkach, a jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.2.4. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

▼M4

a = ilość ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodu albo potasu o stężeniu 0,2 mol/l (4.8), użyta do próby ślepej, wykonanej przez umieszczenie w odbieralniku aparatu (4.6) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l,

▼B

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,2 mol/l (4.8), użytego do analizy, ml,

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

7.3. *Azot całkowity z wyłączeniem azotu azotanowego*

7.3.1. Wykonanie oznaczania

Do kolby Kjeldahla o pojemności 300-ml odpipetować porcję przesączu (7.1) zawierającą nie więcej niż 50 mg azotu. Rozcieńczyć wodą do 100 ml, dodać 5 g siarczanu żelazawego (4.13), 20 ml stężonego kwasu siarkowego (4.9) i kilka kawałków pumeksu zapobiegających gwałtownemu wrzeniu. Ogrzewać najpierw łagodnie, a następnie mocniej, do pojawienia się białych dymów. Kontynuować mineralizację przez 15 minut. Przerwać ogrzewanie, wprowadzić 0,4g tlenku miedzi lub 1,25g siarczanu miedzi jako katalizatora (4.24). Wznowić ogrzewanie tak, aby utrzymywać białe dymy przez 10–15 minut. Po schłodzeniu, zawartość kolby Kjeldahla przenieść ilościowo do kolby destylacyjnej aparatu (5.1). Rozcieńczyć do około 500 ml wodą i dodać kilka kawałków pumeksu (4.25). *Połączyć kolbę z aparatem destylacyjnym i kontynuować oznaczanie jak opisano w 7.1.1.2, metoda 2.6.1.*

7.3.2. Próba ślepa

Patrz: 7.2.3.

▼B

7.3.3. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

▼M4

a = ilość ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodu albo potasu o stężeniu 0,2 mol/l (4.8), użyta do próby ślepej, wykonanej przez odpipetowanie do odbieralnika aparatu 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 mol/l (4.6),

▼B

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,2 mol/l (4.8), użytego do analizy, ml,

M = masa badanej próby zawarta w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.4. *Azot azotanowy*

Azot azotanowy oblicza się z różnicy między wynikami:

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.3)

lub

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.5)

lub

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.6)

7.5. *Azot amonowy*

7.5.1. Wykonanie oznaczania

Przenieść za pomocą pipety do suchej kolby aparatu (5.2.) porcję przesączu (7.1) zawierającą nie więcej niż 20 mg azotu amonowego. Zestawić aparat. ►M4 Do kolby Erlenmeyera o pojemności 300 ml odpipetować dokładnie 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,05 mol/l (4.14) i dodać taką ilość wody destylowanej, aby poziom cieczy znajdował się około 5 cm powyżej otworu rurki doprowadzającej. ◄ Przez boczną szyjkę kolby reakcyjnej dodać tyle wody, aby objętość wynosiła około 50 ml. Wymieszać. W celu uniknięcia powstawania piany w trakcie wprowadzania powietrza, dodać kilka kropli alkoholu oktylowego (4.15). Następnie dodać 50 ml nasyconego roztworu węglanu potasu (4.16) i natychmiast rozpocząć destylację amoniaku uwolnionego z chłodnej zawiesiny. Uprzednio oczyszczone powietrze przepuszczone przez płuczki zawierające rozcieńczony kwas siarkowy i rozcieńczony wodorotlenek sodu, kierowane jest intensywnym strumieniem do aparatu (przepływ około 3 litry na minutę). Zamiast sprężonego powietrza można użyć pompy próżniowej (pompki wodnej) pod warunkiem, że połączenia z aparatem są szczelne.

Zazwyczaj całkowite oddestylowanie amoniaku następuje po trzech godzinach.

Należy się jednak upewnić czy cały amoniak został oddestylowany. Po zakończeniu operacji, odłączyć kolbę Erlenmeyera od aparatu, przepłukać koniec rurki oraz ścianki kolby niewielką ilością wody destylowanej. Odmiareczkować nadmiar kwasu za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu 0,1 mol/l (4.17).

7.5.2. Próba ślepa

Patrz: 7.2.3.

▼B

7.5.3. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

▼M4

a = ilość ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodu albo potasu o stężeniu 0,1 mol/l (4.17), użyta do próby ślepej, wykonanej przez odpipetowanie do 300-mililitrowej kolby Erlenmeyera aparatu (5.2) 50 ml mianowanego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,05 mol/l (4.14)

▼B

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,1 mol/l (4.17), użytego do analizy, ml,

M = masa badanej próbki zawarta w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.6. *Azot amidowy*

7.6.1. Metoda z zastosowaniem ureazy

Do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml pobrać pipetą porcję przesączu (7.1) zawierającą nie więcej niż 250 mg azotu amidowego. Aby wytrącić fosforany należy dodać odpowiednią ilość nasyconego roztworu wodorotlenku baru (4.18) do całkowitego wytrącenia osadu. Usunąć nadmiar jonów baru (i wszelkich rozpuszczalnych jonów wapniowych) za pomocą 10 % roztworu węglanu sodu (4.19). Pozostawić do opadnięcia osadu i sprawdzić czy wytrącanie było całkowite. Uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i przesączyć przez karbowany sączek. Odpipetować 50 ml przesączu do kolby Erlenmeyera o pojemności 300 ml należącej do aparatu (5.3). Zakwasić przesącz 2 mol/l kwasem chlorowodorowym (4.20) do pH = 3,0 mierząc pehametrem. Podwyższyć pH do wartości 5,4 roztworem 0,1 mol/l wodorotlenku sodu (4.17). W celu uniknięcia strat amoniaku podczas hydrolizy za pomocą ureazy, kolba Erlenmeyera powinna zostać zamknięta korkiem zaopatrzonym we wkraplacz i ochronny pojemnik zawierający dokładnie 2 ml 0,1 mol/l roztworu kwasu chlorowodorowego (4.21). Wprowadzić przez wkraplacz 20 ml roztworu ureazy (4.22), i pozostawić na jedną godzinę w temp. 20–25 °C. Następnie do wkraplacza odpipetować 25 ml 0,1 mol/l mianowanego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.21) i wprowadzić go do roztworu; wkraplacz spłukać niewielką ilością wody. W ten sam sposób ilościowo przenieść zawartość naczynia zabezpieczającego do kolby Erlenmeyera. Odmiareczkować nadmiar kwasu za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu 0,1 mol/l (4.17), aż do uzyskania pH = 5,4 mierzonego pehametrem.

Uwagi

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

2. Miareczkowanie można również przeprowadzić przy użyciu wskaźnika (4.26), ale trudniej jest wówczas zaobserwować zmianę barwy.

7.6.2. Próba ślepa

Patrz: 7.2.3.

7.6.3. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

a = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,1 mol/l (4.17), użytego do próby ślepej wykonanej w tych samych warunkach co analiza, ml,

A = ilość mianowanego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu 0,1 mol/l (4.17), użytego do analizy, ml,

▼B

M = masa badanej próbki zawarta w odpowiedniej objętości roztworu pobranej do oznaczania, g.

7.6.4. Metoda grawimetryczna z użyciem ksanthydrolu

Do zlewki o pojemności 100 ml przenieść pipetą porcję przesączu (7.1) zawierającą nie więcej niż 20 mg azotu amidowego. Dodać 40 ml kwasu octowego (4.11). Mieszać szklaną bagietką przez 1minutę, pozostawić na pięć minut do opadnięcia osadu. Przesączyć do zlewki o pojemności 100 ml, przemyć kilkoma mililitrami kwasu octowego (4.11), dodawać do przesączu, kropla po kropli 10 ml ksanthydrolu (4.23), ciągle mieszając szklaną bagietką. Odstawić do czasu, aż pojawi się osad, ponownie mieszać przez jedna lub dwie minuty. Zostawić na półtorej godziny. Stosując niewielkie podciśnienie przesączyć przez szklany tygiel, uprzednio wysuszony i zważony. Osad przemyć trzykrotnie 5 ml etanolu po 5 ml każda (4.28) nie starając się usunąć całego kwasu octowego. Tygiel umieścić w suszarce laboratoryjnej i suszyć w temperaturze 130 °C przez 1godziną (nie przekraczać 145 °C). Pozostawić do ochłodzenia w eksykatorze i zważyć.

7.6.5. Wyrażanie wyników

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

gdzie:

m = masa otrzymanego osadu, g,

M = masa próbki badanej, obecnej w porcji roztworu pobranej do oznaczania, g.

Wynik oznaczania skorygować, uwzględniając próbę ślepą. Na ogół azot amidowy można oznaczać bez większego błędu, łącznie z biuretem, którego zawartość jest niska w nawozach wieloskładnikowych.

7.6.6. Oznaczanie azotu amidowego z różnicy

Azot amidowy można również obliczyć według następującej tabeli:

Przypadek	N azotanowy	N amonowy	N amidowy
1	Nieobecny	Obecny	(7.2.4) – (7.5.3)
2	Obecny	Obecny	(7.3.3) – (7.5.3)

8. **Weryfikacja wyników**

Przed każdą analizą sprawdzić czy stosowane aparaty pracują prawidłowo i czy została zastosowana właściwa metoda za pomocą roztworu wzorcowego zawierającego różne postacie azotu, w proporcjach podobnych do tych jak w próbce badanej. Roztwór wzorcowy przygotowuje się z wzorcowych roztworów azotanu potasu (4.3), siarczanu amonu (4.4) i mocznika (4.5).

Metody 3

Fosfor

Metody 3.1

Metody ekstrakcji

Metoda 3.1.1

Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w kwasach mineralnych

1. **Dziedzina**

W dokumencie określono metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w kwasach mineralnych.

▼B

2. **Zakres stosowania**

Stosuje się wyłącznie do nawozów fosforowych wymienionych w załączniku I.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana.

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

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

5. **Aparatura**

Powszechnie stosowany sprzęt laboratoryjny.

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

5.2. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka*

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

7.2. *Ekstrakcja*

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

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

Ochłodzić i przenieść ciecz ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, dopełnić do kreski, wymieszać i przesączyć przez suchy sączek karbowany niezawierający fosforanów, odrzucając pierwszą porcję przesączu.

7.3. *Wykonanie oznaczania*

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

Metoda 3.1.2

Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w kwasie mrówkowym 2 % (20 g/l)

1. **Dziedzina**

W dokumencie opisano metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w kwasie mrówkowym 2 %(20 g/l).

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się wyłącznie do fosforytów miękkich.

3. **Zasada**

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

▼B

4. **Odczynniki**

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

Uwaga

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

5. **Aparatura**

Powszechnie stosowany sprzęt laboratoryjny.

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

5.2. Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów/min).

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka*

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

7.2. *Ekstrakcja*

Przy ciągłym ręcznym wstrząsaniu kolby uzupełnić kolbę kwasem mrówkowym (4.1) o temperaturze 20 (±1)°C, najpierw do około 1 cm poniżej kreski, a następnie do kreski. Zamknąć kolbę korkiem gumowym i wstrząsać przez 30 min. w temperaturze 20 (±2)°C na wstrząsarce obrotowej (5.2).

Przesączyć roztwór do suchego naczynia przez suchy karbowany sączek niezawierający fosforanów. Odrzucić pierwszą porcję przesączu.

7.3. *Oznaczanie*

Oznaczyć fosfor metodą 3.2 w odpowiedniej porcji całkowicie klarownego przesączu.

Metoda 3.1.3

Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym 2 % (20 g/l)

1. **Dziedzina**

W dokumencie określono metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym 2 % (20 g/l).

2. **Zakres stosowania**

Stosuje się tylko do żużlu Thomasa (załącznik IA).

3. **Zasada**

Metoda polega na ekstrakcji fosforu zawartego w nawozie 2 % kwasem cytrynowym w określonych warunkach.

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana.

4.1. *Kwas cytrynowy, o stężeniu 2 % (20g/l), przygotowany z krystalicznego kwasu cytrynowego ($C_6H_8O_7.H_2O$)*

Uwaga

Sprawdzić stężenie roztworu kwasu cytrynowego przez miareczkowanie 10 ml tego roztworu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/l, używając jako wskaźnika fenoloftaleiny.

▼B

Jeśli roztwór jest prawidłowo przygotowany, do miareczkowania należy zużyć 28,5 (±0,1) ml mianowanego roztworu wodorotlenku sodowego.

5. **Aparatura**

5.1. *Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów/min.)*

6. **Przygotowanie próbki**

Oznaczanie w produkcie przeprowadza się po starannym wymieszaniu próbki pierwotnej tak, aby zapewnić jej jednorodność. Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka*

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

7.2. *Ekstrakcja*

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

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

7.3. *Oznaczanie fosforu w ekstrakcie*

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

Metoda 3.1.4

Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w obojętnym cytrynianie amonu

1. **Dziedzina**

W dokumencie określono metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w obojętnym cytrynianie amonu.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów, w odniesieniu, do których została ustalona rozpuszczalność w obojętnym cytrynianie amonu. Patrz: załącznik I.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana.

4.1. *Obojętny roztwór cytrynianu amonu (pH = 7)*

Roztwór powinien zawierać 185 g krystalicznego kwasu cytrynowego w 1 litrze i posiadać gęstość d = 1,09 g/ml w temp. 20°C oraz pH = 7.

Roztwór przygotować następująco:

Rozpuścić 370 g krystalicznego kwasu cytrynowego ($C_6H_8O_7.H_2O$) w około 1,5 litra wody i wstępnie zobojętnić roztwór, dodając 345 ml wodorotlenku amonu (28 do 29 % NH_3). Jeśli stężenie NH_3 jest

▼B

niższe niż 28 %, dodać odpowiednio większą jego ilość, a kwas cytrynowy rozcieńczyć w odpowiednio mniejszej ilości wody.

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

5. **Aparatura**

5.1. Zlewka o pojemności 2 litry

5.2. Pehametr

5.3. Kolba Erlenmeyera o pojemności 200 lub 250 ml

5.4. Kolby pomiarowe o pojemności 500 ml i 2000 ml

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

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka*

Przenieść 1 g lub 3 g badanego nawozu (patrz: załącznik I A i B rozporządzenia) do kolby Erlenmeyera o pojemności 200 ml lub 250 ml, zawierającej 100 ml obojętnego roztworu cytrynianu amonu uprzednio podgrzanego do temperatury 65 °C.

7.2. *Ekstrakcja*

Kolbę Erlenmeyera zamknąć korkiem i wstrząsnąć, aby uzyskać zawiesinę nawozu niezawierającą grudek. Odkorkować w celu wyrównania ciśnienia, i ponownie zamknąć. Kolbę umieścić w łaźni wodnej, nastawionej dokładnie na temperaturę 65 °C z zainstalowanym mieszadłem (patrz: rysunek 8). Podczas mieszania poziom zawiesiny w kolbie powinien utrzymywać się stale poniżej poziomu wody w łaźni wodnej ([1]).

Zawartość kolby mieszać przez 1 godz., a następnie wyjąć kolbę z łaźni wodnej.

Szybko ochłodzić pod bieżącą wodą do temperatury otoczenia. Zawartość przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, używając do tego celu tryskawki. Uzupełnić wodą do kreski, dokładnie wymieszać i przesączyć z umiarkowaną prędkością przez suchy karbowany sączek (niezawierający fosforanów) do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesączu (ok. 50 ml).

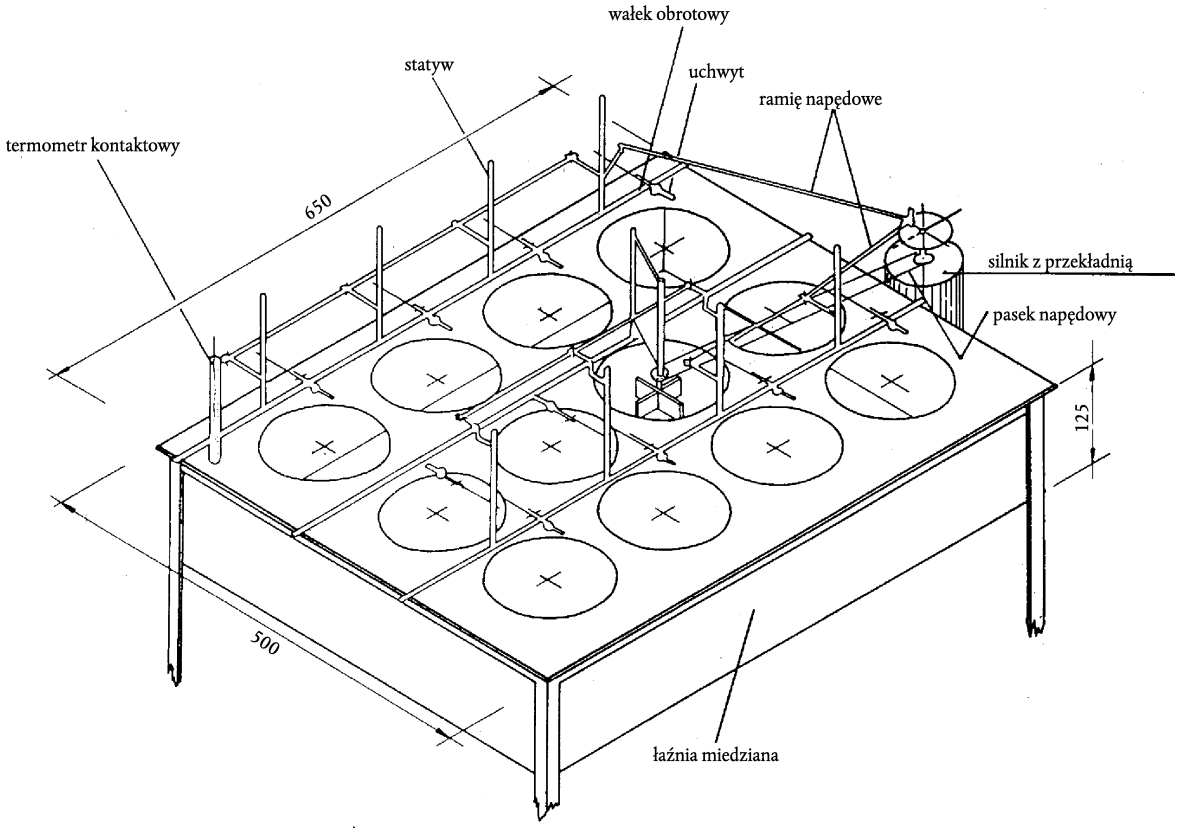
Zebrać około 100 ml klarownego przesączu.

7.3. *Oznaczanie fosforu w ekstrakcie*

W tak uzyskanym ekstrakcie oznaczyć fosfor metodą 3.2.

([1]) Jeśli niedostępne jest mieszadło mechaniczne, kolbę można wstrząsać ręcznie w odstępach co 5 min.

▼B



Rysunek 8

Metody 3.1.5

Ekstrakcja fosforu alkalicznym roztworem cytrynianu amonu

Metoda 3.1.5.1

Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w roztworze według Petermanna w temperaturze 65°C

1. **Dziedzina**

W dokumencie określono metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się wyłącznie do dwuwodnego fosforanu dwuwapniowego ($CaHPO_4.2H_2O$).

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana o własnościach wody destylowanej.

4.1. Roztwór Petermanna

▼B

4.2. *Charakterystyka odczynników*

▼M4

Kwas cytrynowy ($C_6H_8O_7.H_2O$): 173 g na litr.

Amoniak: 42 g na litr azotu amonowego.

Kwas siarkowy o stężeniu: 0,25 mol/l

pH pomiędzy 9,4 a 9,7.

▼B

Przygotowanie roztworu Petermanna z cytrynianu dwuamonowego

W kolbie pomiarowej o pojemności 5 litrów rozpuścić 931 g cytrynianu dwuamonowego (ciężar cząsteczkowy 226,19) w około 3 500 ml wody. Wstawić do łaźni z bieżącą wodą, wymieszać, ochłodzić i dodać niewielkimi porcjami roztworu amoniaku, np. w przypadku roztworu amoniaku o d_{20} = 0,906g/ml, co odpowiada 20,81 % (m/m) azotu amonowego, trzeba dodać 502 ml roztworu amoniaku. Otrzymany roztwór cytrynianu ochłodzić do temperatury 20°C, uzupełnić do kreski wodą i wymieszać.

Przygotowanie roztworu Petermanna z kwasu cytrynowego i amoniaku

W butli o pojemności około 5 litrów rozpuścić 865 g jednowodnego kwasu cytrynowego w około 2 500 ml wody. Butlę umieścić w łaźni lodowej i dodawać niewielkimi porcjami roztwór amoniaku cały czas mieszając, używając lejka, którego nóżka jest zanurzona w roztworze kwasu cytrynowego, np. w przypadku roztworu amoniaku o d_{20} = 0,906g/ml, co odpowiada 20,81 % (m/m) azotu amonowego, trzeba dodać 1 114 ml roztworu amoniaku. Otrzymany roztwór cytrynianu ochłodzić do temperatury 20 °C, przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 5 litrów, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Zawartość azotu amonowego sprawdzić w następujący sposób:

Przenieść 25 ml powyższego roztworu do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Zawartość azotu amonowego oznaczyć metodą 2.1 w 25 ml roztworu. Jeśli roztwór jest poprawnie sporządzony, to zużywa się 15 ml roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,25 mol/l (0,5 N).

Jeśli zawartość azotu amonowego jest wyższa niż 42 g/l, to amoniak można usunąć strumieniem gazu obojętnego lub przez umiarkowane ogrzewanie, doprowadzając z powrotem pH do wartości 9,7. Równolegle wykonać drugie oznaczanie.

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

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

natomiast objętość:

$$V = \frac{M}{0,906}$$

temperaturze 20°C

Jeśli objętość V jest mniejsza niż 25 ml, wówczas dodać bezpośrednio do kolby pięciolitrowej sproszkowany kwas cytrynowy o masie V x 0,173 g.

Jeśli objętość V jest większa niż 25 ml, wówczas należy przygotować 1 litr nowego roztworu w następujący sposób.

Odważyć 173 g kwasu cytrynowego i rozpuścić w 500 ml wody. Następnie, stosując wskazane środki ostrożności, dodać nie więcej niż 225 + V × 1 206 ml roztworu amoniaku, takiego jaki był użyty do przygotowania 5 litrów odczynnika. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Otrzymany roztwór zmieszać z 4 975 ml roztworu przygotowanego uprzednio.

▼B

5. **Aparatura**

5.1. Łaźnia wodna, umożliwiająca utrzymywanie temperatury 65 (± 1) °C.

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

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka*

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

7.2. *Ekstrakcja*

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

Kolbę umieścić w łaźni wodnej nastawionej na temperaturę 65 °C i w ciągu pierwszych 30 min wstrząsać co 5 min. Po każdorazowym wstrząsaniu kolbę odkorkować w celu wyrównania ciśnienia. Poziom wody w łaźni wodnej powinien znajdować się powyżej poziomu roztworu w kolbie. Pozostawić kolbę w łaźni wodnej przez następną godzinę w temperaturze 65 °C wstrząsając co 10 min. Wyjąć kolbę z łaźni, ochłodzić do temperatury około 20 °C, dopełnić wodą do objętości 500 ml, wymieszać i przesączyć przez suchy karbowany sączek niezawierający fosforanów. Odrzucić pierwszą porcję przesączu.

7.3. *Oznaczanie*

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

Metoda 3.1.5.2

Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w roztworze według Petermanna, w temperaturze otoczenia

1. **Dziedzina**

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

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się wyłącznie do fosforytów rozdrobnionych.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Patrz: metoda 3.1.5.1

5. **Aparatura**

5.1. Sprzęt laboratoryjny powszechnie stosowany oraz kolba pomiarowa (np. Stohmanna) o pojemności 250 ml.

5.2. Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów/min).

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

▼B

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka*

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

7.2. *Ekstrakcja*

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

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

7.3. *Oznaczanie*

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

Metoda 3.1.5.3

Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Julie

1. **Dziedzina**

W dokumencie określono metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w alkalicznym roztworze cytrynianu amonu według Joulie.

2. **Zakres stosowania**

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

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana.

4.1. *Alkaliczny roztwór cytrynianu amonu według Joulie*

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

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

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

Uwagi:

Sprawdzanie całkowitej zawartości amoniaku.

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

▼M4

1 ml H_2SO_4 0,25 mol/l = 0,008516 g NH_3

▼B

Odczynnik jest dobrze przygotowany, gdy ilość mililitrów zużyta w miareczkowaniu wynosi od 17,7 do 18.

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

4.2. 8-hydroksychinolina (oksyna), sproszkowana

5. **Aparatura**

5.1. Standardowy sprzęt laboratoryjny oraz mały moździerz szklany lub porcelanowy z tłuczkiem

5.2. Kolby pomiarowe o pojemności 500 ml

5.3. Kolba pomiarowa o pojemności 1 000 ml

5.4. Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów/min)

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka*

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

7.2. *Ekstrakcja*

Dodać 20 ml cytrynianu amonu (4.1) i wymieszać na pastę, pozostawić na około 1 minutę.

Zdekantować ciecz znad osadu do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, pozostawiając nierozdrobnione cząstki nawozuw moździerzu. Do pozostałości wlać ponownie 20 ml alkalicznego roztworu cytrynianu amonu (4.1), znowu rozetrzeć jak powyżej i zdekantować ciecz do kolby pomiarowej. Proces powtórzyć czterokrotnie, tak aby za piątym razem można było przelać całą próbkę do kolby. Całkowita ilość alkalicznego roztworu cytrynianu amonu zużytego w tych operacjach powinna wynieść około 100 ml.

Tłuczek i moździerz przemyć 40 ml wody i ciecz z przemywania dołączyć do kolby.

Zakorkowaną kolbę wstrząsać przez 3 godz. na wytrząsarce obrotowej (5.4).

Po tym czasie odstawić kolbę na 15–16 godz., a następnie wstrząsać w tych samych warunkach przez 3 godziny. Podczas całego procesu utrzymywać temperaturę na poziomie 20 (±2) °C.

Dopełnić do kreski wodą. Przesączyć przez suchy sączek, odrzucić pierwszą porcję przesączu. Klarowny przesącz zebrać w suchej kolbie.

7.3. *Oznaczanie*

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

8. **Uzupełnienie**

Użycie 8-hydroksychinoliny umożliwia stosowanie tej metody do nawozów zawierających magnez i jest zalecane, gdy stosunek zawartości magnezu do pięciotlenku fosforu jest wyższy niż 0,03 (Mg/P_2O_5 > 0,03). W tym przypadku do zwilżonej próbki dodać 3 g oksyny. Użycie oksyny w nieobecności magnezu nie będzie prawdopodobnie zakłócać oznaczania. Niemniej jednak, jeśli magnez jest nieobecny, nie używać oksyny.

▼B

Metoda 3.1.6

Ekstrakcja fosforu rozpuszczalnego w wodzie

1. **Dziedzina**

W dokumencie określono metodę oznaczania fosforu rozpuszczalnego w wodzie.

2. **Zakres stosowania**

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

3. **Zasada**

Metoda polega na ekstrakcji fosforu w określonych warunkach przez wytrząsanie z wodą.

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana.

5. **Aparatura**

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

5.2. Wytrząsarka obrotowa (35–40 obrotów/min).

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka*

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

7.2. *Ekstrakcja*

Do kolby dodać 450 ml wody o temperaturze 20–25 °C.

Zawartość kolby wstrząsać na wytrząsarce obrotowej (5.2) przez 30 min.

Następnie dopełnić do kreski wodą i wymieszać dokładnie. Przesączyć przez suchy karbowany sączek, niezawierający fosforanów do suchego naczynia.

7.3. *Oznaczanie*

Oznaczanie wyekstrahowanego fosforu przeprowadzić metodą 3.2 pobierając odpowiednią porcję filtratu.

Metoda 3.2

Oznaczanie wyekstrahowanego fosforu

(grawimetryczna metoda z zastosowaniem fosforomolibdenianu chinoliny)

1. **Dziedzina**

W dokumencie określono metodę oznaczania fosforu w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do oznaczania różnych form fosforu we wszystkich ekstraktach nawozowych ([1]).

([1]) Fosfor rozpuszczalny w kwasach mineralnych, fosfor rozpuszczalny w wodzie, fosfor rozpuszczalny w roztworach cytrynianu amonu, fosfor rozpuszczalny w roztworze kwasu cytrynowego o stężeniu 2 % i fosfor rozpuszczalny w roztworze kwasu mrówkowego o stężeniu 2 %.

▼B

3. **Zasada metody**

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

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

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana.

4.1. Kwas azotowy, stężony (d_{20} = 1,40 g/ml)

4.2. **Przygotowanie odczynnika strącającego**

4.2.1. *Przygotowanie odczynnika w oparciu o molibdenian sodu*

Roztwór A: rozpuścić 70 g dwuwodnego molibdenianu sodu w 100 ml wody destylowanej

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

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

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

4.2.2. *Przygotowanie odczynnika w oparciu o molibdenian amonu*

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

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

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

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

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

5. **Aparatura**

5.1. Sprzęt laboratoryjny powszechnie stosowany oraz kolba stożkowa (np. typu Erlenmeyera) z szeroką szyjką, o pojemności 500 ml

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

5.3. Tygiel filtracyjny ze spiekiem szklanym o porowatości 5–20 μm

5.4. Kolba Buchnera

5.5. Suszarka laboratoryjna z regulacją temperatury w zakresie 250 (±10) °C

5.6. Lejek ze spiekiem szklanym, porowatości 5–20 μm

▼B

6. **Sposób postępowania**

6.1. *Przygotowanie roztworu do oznaczania*

Za pomocą pipety pobrać odpowiednią porcję ekstraktu nawozowego (patrz: tabela 2) zawierającą ok. 0,01 g P_2O_5 i przenieść do kolby stożkowej o pojemności 500 ml. Dodać 15 ml stężonego kwasu azotowego (4.1.) ([1]) i rozcieńczyć wodą do około 100 ml.

Tabela 2

Określenie porcji ekstraktu pobieranych do oznaczania

% P_2O_5 w nawozie	% P w nawozie	Próbka do badań (g)	Rozcieńczenie (do ml)	Próbka (ml)	Rozcieńczenie (do ml)	Porcja do wytrącania (ml)	Współczynnik przeliczenia fosforo-molibdenianu chinoliny (F) na % P_2O_5	Współczynnik przeliczenia fosforo-molibdenianu chinoliny (F') na % 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

6.2. *Hydroliza*

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

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

6.3. *Ważenie tygla*

Tygiel filtracyjny (5.3) suszyć przez co najmniej 15 min w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 250 (±10)°C i po ochłodzeniu w eksykatorze zważyć.

6.4. *Wytrącanie osadu*

Kwaśny roztwór zawarty w kolbie Erlenmeyera ogrzać do wrzenia, a następnie rozpocząć wytrącanie fosforomolibdenianu chinoliny, dodając kroplami 40 ml odczynnika strącającego (odczynnik 4.2.1 lub 4.2.2) ([2]). Kolbę z zawartością umieścić w łaźni wodnej i zostawić na 15 min, od czasu do czasu wstrząsając. Roztwór z osadem można przesączyć natychmiast lub po ochłodzeniu.

6.5. *Sączenie i przemywanie*

Przesączyć, dekantując roztwór pod próżnią. Osad w kolbie Erlenmayera przemyć 30 ml wody. Ponownie zdekantować i przesączyć.

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

([2]) W przypadku gdy roztwór do wytrącania fosforanów zawiera więcej niż 15 ml roztworu cytrynianu amonu (obojętnego, wg Petermanna lub wg Joulie) i był zakwaszony 21 ml stężonego kwasu azotowego (patrz: przypis do 6.1), do wytrącania należy użyć 80 ml odczynnika strącającego.

▼B

Czynność tę powtórzyć pięciokrotnie. Resztę osadu przenieść ilościowo do tygla i przemyć wodą. Osad w tyglu przemyć czterokrotnie porcjami wody po 20 ml. Osad dokładnie odsączyć.

6.6. *Suszenie i ważenie*

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

6.7. *Próba ślepa*

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

6.8. *Badanie kontrolne*

Przeprowadzić oznaczanie z użyciem odpowiedniej porcji roztworu fosforanu jednopotasowego zawierającej 0,01 g P_2O_5.

7. *Wyrażanie wyników*

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

$$\% \text{ P w nawozie} = (A - a)F'$$

lub

$$\% \ P_2O_5 \text{wnawozie} = (A - a)F$$

gdzie:

A = masa osadu fosforomolibdenianu chinoliny próbki badanej, w gramach,

a = masa osadu fosforomolibdenianu chinoliny próby ślepej, w gramach,

F i F' = współczynniki przeliczeniowe podane w tabeli 2.

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

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

lub

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

gdzie:

f i f' = współczynniki przeliczeniowe fosforomolibdenianu chinoliny na P_2O_5 = 0,032074 (f) lub na P = 0,013984 (f'),

D = współczynnik rozcieńczenia,

M = masa badanej próbki, w gramach.

▼B

Metoda 4

Potas

Metoda 4.1

Oznaczanie potasu rozpuszczalnego w wodzie

1. **Dziedzina**

W dokumencie określono metodę oznaczania potasu rozpuszczalnego w wodzie.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do wszystkich nawozów potasowych wymienionych w załączniku I.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana.

4.1. *Formaldehyd*

Przezroczysty roztwór formaldehydu o stężeniu 25–35 %.

4.2. Chlorek potasu cz.d.a.

4.3. *Wodorotlenek sodu o stężeniu 10 mol/l*

Szczególną uwagę należy zwrócić na to, aby wodorotlenek sodu nie zawierał potasu.

4.4. *Roztwór wskaźnika*

Rozpuścić 0,5 g fenoloftaleiny w 90 % etanolu i uzupełnić do objętości 100 ml.

4.5. *Roztwór EDTA*

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

Roztwór przechowywać w butelce z tworzywa sztucznego.

4.6. *Roztwór STPB*

Rozpuścić 32,5 g czterofenyloboranu sodu w 480 ml wody, dodać 2 ml roztworu wodorotlenku sodu (4.3) i 20 ml roztworu chlorku magnezu (100g $MgCl_2.6H_2O$ w 1 litrze).

Mieszać przez 15 min i przesączyć przez gęsty sączek bezpopiołowy.

Odczynnik przechowywać w butelce z tworzywa sztucznego.

4.7. *Roztwór do przemywania*

Rozcieńczyć wodą 20 ml roztworu STPB (4.6) do objętości 1 000 ml.

4.8. *Woda bromowa*

Nasycony roztwór bromu w wodzie.

5. **Aparatura**

5.1. Kolby pomiarowe o pojemności 1 000 ml

5.2. Zlewka o pojemności 250 ml

5.3. Tygle filtracyjne ze spiekiem szklanym o porowatości 5–20 μm

▼B

5.4. Suszarka laboratoryjna z regulacją temperatury 120 (±10) °C

5.5. Eksykator

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

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

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka*

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

Zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia i gotować przez 30 min, ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 000 ml, dopełnić wodą do kreski, wymieszać. Roztwór przesączyć do suchego naczynia, odrzucając pierwsze 50 ml przesączu (patrz: 7.6 uwaga dotycząca sposobu postępowania).

7.2. *Przygotowanie porcji roztworu do wytrącania*

Porcję przesączu zawierającą 25–50 mg potasu (patrz: tabela 3) przenieść pipetą do zlewki o pojemności 250 ml. Jeśli to konieczne, uzupełnić wodą do 50 ml.

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

W celu usunięcia nadmiaru amoniaku (patrz: 7.6. b uwaga dotycząca sposobu postępowania) gotować łagodnie przez 15 min.

Jeśli to konieczne, należy dodać tyle wody, aby uzupełnić objętość do 60 ml.

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

7.3. *Ważenie tygla*

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

ochłodzić w eksykatorze, a następnie zważyć.

7.4. *Wytrącanie osadu*

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

7.5. *Sączenie i przemywanie osadu*

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

Osad dokładnie odsączyć.

7.6. *Suszenie i ważenie*

Osuszyć z zewnątrz tygiel bibułą filtracyjną i umieścić wraz z zawartością w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 120 °C na

▼B

1,5 godz. Następnie przenieść do eksykatora, ochłodzić do temperatury otoczenia i szybko zważyć.

Uwagi dotyczące sposobu postępowania:

a) Jeśli przesącz ma ciemne zabarwienie, przenieść pipetą odpowiednią jego porcję, zawierającą najwyżej 100 mg K_2O do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, dodać wody bromowej i doprowadzić do wrzenia, aby usunąć nadmiar bromu. Po ochłodzeniu uzupełnić do kreski, przesączyć i ilościowo oznaczyć potas w porcji przesączu.

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

7.7. *Określenie porcji ekstraktu pobieranej do oznaczania oraz współczynniki przeliczeniowe*

Tabela 3

Dla metody 4

% K_2O w nawozie	% K w nawozie	Próbka do badań (g)	Próbka roztworu ekstraktu do rozcieńczenia (ml)	Rozcieńczenie (do ml)	Porcja roztworu do wytrącania (ml)	Współczynnik przeliczeniowy (F) $\frac{\%K_2O}{gTPBK}$	Współczynnik przeliczeniowy F′ $\frac{\%K}{gTPBK}$
5–10	4,2–8,3	10	-	-	50	26,280	21,812
10–20	8,3–16,6	10	-	-	25	52,560	43,624
20–50	16,6–41,5	10	albo -		10	131,400	109,060
			albo 50	250	50	131,400	109,060
ponad 50	ponad 41,5	5	albo -	-	10	262,800	218,120
			albo 50	250	50	262,800	218,120

7.8. *Próba ślepa*

Do każdej serii oznaczeń przeprowadzić próbę ślepą, używając wyłącznie odczynników w ilościach zastosowanych w analizie, a wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.9. *Badania kontrolne*

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

8. **Wyrażanie wyników**

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

$$\%\ K_2O \text{ w nawozie} = (A - a)F$$

lub

$$K \text{ w nawozie} = (A - a)F'$$

gdzie:

A = masa osadu dla próbki badanej, w gramach,

a = masa osadu dla próby ślepej, w gramach,

▼B

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

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

$$\text{K2O w nawozie} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

lub

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

gdzie:

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

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

D = współczynnik rozcieńczenia,

M = masa badanej próbki, w gramach.

Metoda 5

Brak pozycji

Metoda 6

Chlor

Metoda 6.1

Oznaczanie zawartości chlorków pod nieobecność substancji organicznej

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa metodę oznaczania chlorków pod nieobecność substancji organicznych.

2. **Zakres stosowania**

Wszystkie nawozy, które niezawierają substancji organicznych.

3. **Zasada metody**

Chlorki rozpuszczone w wodzie wytrąca się w środowisku kwaśnym nadmiarem mianowanego roztworu azotanu srebra. Nadmiar azotanu srebra odmiareczkowuje się roztworem tiocyjanianu amonu w obecności siarczanu żelazowo-amonowego (metoda Volharda).

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana niezawierająca chlorków.

4.1. Nitrobenzen lub eter dietylowy

4.2. Kwas azotowy o stężeniu: 10 mol/l

4.3. *Roztwór wskaźnika*

Rozpuścić w wodzie 40 g siarczanu żelazowo-amonowego, $Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$, i dopełnić do 1 litra.

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

Przygotowanie

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

▼B

5. **Aparatura**

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

5.2. Biurety

5.3. Kolba pomiarowa o pojemności 500 ml

5.4. Kolba stożkowa (Erlenmeyera) o pojemności 250 ml

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próbki*

Umieścić 5 g próbki odważonej z dokładnością do 0,001 g w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml i dodać 450 ml wody. Mieszać przez 0,5 godz. na wstrząsarce (5.1), uzupełnić wodą destylowaną do 500 ml, wymieszać i przesączyć do zlewki.

7.2. *Oznaczanie*

Do kolby Erlenmeyera o pojemności 300 ml pobrać porcję przesączu zawierającą nie więcej niż 0,150 g chlorków, na przykład 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g), lub 100 ml (1 g). Jeśli pobrana porcja jest mniejsza niż 50 ml, wówczas objętość należy uzupełnić wodą destylowaną do 50 ml.

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

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

Uwaga:

Nitrobenzen lub eter dietylowy (ale przede wszystkim nitrobenzen) zapobiegają reakcji chlorku srebra z jonami tiocyjanianu. W ten sposób uzyskuje się wyraźną zmianę koloru.

7.3. *Ślepa próba*

W takich samych warunkach przeprowadzić oznaczanie w próbie ślepej (pomijając próbkę) i jej wynik uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

7.4. *Próba kontrolna*

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

8. **Wyrażanie wyników**

Wynik analizy przedstawić jako procentową zawartość chlorków w próbce wziętej do analizy.

Procentową zawartość chlorków obliczyć ze wzoru:

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

gdzie:

V_z = liczba mililitrów mianowanego roztworu azotanu srebra o stężeniu 0,1 mol/l,

▼B

V_{cz} = liczba mililitrów mianowanego roztworu azotanu srebra o stężeniu 0,1 mol/l zużyta w próbie ślepej,

V_a = liczba mililitrów mianowanego roztworu tiocyjanianu amonu o stężeniu 0,1 mol/l,

V_{ca} = liczba mililitrów mianowanego roztworu tiocyjanianu amonu o stężeniu 0,1 mol/l zużyta w próbie ślepej,

M = masa, w gramach, próbki w pobranej porcji roztworu (7.2).

Metody 7

Stopień rozdrobnienia

Metoda 7.1

Oznaczanie stopnia rozdrobnienia

(metodą na sucho)

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa sposób oznaczenia stopnia rozdrobnienia metodą na sucho.

2. **Zakres stosowania**

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

3. **Zasada metody**

Poprzez mechaniczne przesiewanie przez sita oznacza się ilość produktu o uziarnieniu większym niż 0,630 mm i o uziarnieniu pomiędzy 0,160 a 0,630 mm, a następnie oblicza w procentach stopień rozdrobnienia nawozu.

4. **Aparatura**

4.1. Mechaniczna wstrząsarka do sit

4.2. Sita o wymiarze oczek 0,160 mm i 0,630 mm odpowiadające standardowym wymiarom (średnica 20 cm, wysokość 5 cm)

5. **Sposób postępowania**

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

6. **Wyrażanie wyników**

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

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

gdzie:

M_1 = masa, w gramach, pozostałości na sicie o oczkach 0,630 mm,

M_2 = masa, w gramach, pozostałości na sicie o oczkach 0,160 mm.

Pominięcie cząstek z sita o oczkach 0,630 zostało już wyeliminowane.

Wyniki obliczeń należy zaokrąglić do najbliższej liczby całkowitej.

▼B

Metoda 7.2.

Oznaczanie stopnia rozdrobnienia fosforytów miękkich

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda służy do oznaczania stopnia rozdrobnienia fosforytów miękkich.

2. **Zakres stosowania**

Fosforyty miękkie.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Sześciometafosforan sodu, roztwór o stężeniu: 1 %.

5. **Aparatura**

5.1. Sita o wymiarach oczek 0,063 mm i 0,125 mm odpowiadające standardowym wymiarom (średnica 20 cm, wysokość 5 cm); odbieralnik

5.2. Lejek szklany o średnicy 20 cm zamontowany w statywie

5.3. Zlewki o pojemności 250 ml

5.4. Suszarka laboratoryjna

6. **Sposób postępowania**

6.1. *Pobieranie próbek*

W naczyniu o odpowiedniej pojemności odważyć 50 g badanej próbki z dokładnością do 0,05 g. Obie strony sit przemyć wodą i umieścić sito o oczkach 0,125 mm nad sitem o oczkach 0,063 mm.

6.2. *Sposób postępowania*

Badaną próbkę przenieść ilościowo na górne sito. Przesiewać przy użyciu małego strumienia wody (można stosować wodę z kranu) do czasu, aż woda przechodząca przez sita będzie czysta. Należy zapewnić taki przepływ wody, aby dolne sito nigdy nie napełniało się wodą.

Gdy pozostałość na górnym sicie będzie w przybliżeniu stała, sito należy zdjąć i umieścić je na odbieralniku.

Następnie kontynuować przesiewanie na mokro przez dolne sito do czasu, aż przechodząca przez nie woda będzie czysta.

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

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

Zlewki umieścić w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 150 °C i suszyć przez 2 godziny.

Pozostawić do ostygnięcia, zważyć, usunąć zawartość z każdej za pomocą szczoteczki i ponownie zważyć. Różnica mas określa wielkość.

7. **Wyrażanie wyników**

Wyniki obliczeń zaokrąglić do najbliższej liczby całkowitej.

▼B

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

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

gdzie:

M_1 = naważka, w gramach, pozostałości na sicie o oczkach 0,125 mm,

M_2 = naważka, w gramach, pozostałości na sicie o oczkach 0,063 mm.

8. **Uwagi**

Jeśli po przesianiu zaobserwuje się obecność grudek, analizę należy przeprowadzić ponownie w następujący sposób.

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

Metody 8

Drugorzędne składniki pokarmowe

Metoda 8.1

Ekstrakcja całkowitej zawartości wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa sposób ekstrakcji całkowitej zawartości wapnia, magnezu i sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów w taki sposób, żeby otrzymany ekstrakt można było stosować do oznaczania każdego z wymienionych składników pokarmowych.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do nawozów WE, dla których podanie całkowitej zawartości wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów jest ustalone w niniejszym rozporządzeniu.

3. **Zasada**

Rozpuszczanie badanej próbki poprzez gotowanie w rozcieńczonym roztworze kwasu chlorowodorowego.

4. **Odczynniki**

4.1. *Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony:*

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

5. **Aparatura**

Elektryczna płytka grzejna z regulacją temperatury.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka do badań*

Wapń, magnez, sód i siarka w postaci siarczanów ekstrahuje się z próbki do badań o masie 5 g, odważonej z dokładnością do 1 mg.

▼B

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

7.2. *Przygotowanie roztworu*

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

Zamknąć naczynie, jeśli przesącz nie będzie niezwłocznie analizowany.

Metoda 8.2

Ekstrakcja siarki całkowitej obecnej w różnych postaciach

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa sposób wykonania ekstrakcji siarki całkowitej zawartej w nawozach w postaci elementarnej i/lub w postaci związków chemicznych.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do nawozów WE, dla których deklarowanie zawartości siarki całkowitej obecnej w różnych postaciach (elementarnej, tiosiarczanu, siarczynu, siarczanu) jest ustalone w niniejszym rozporządzeniu.

3. **Zasada**

Siarkę elementarną poddaje się w środowisku alkalicznym konwersji do wielosiarczku i tiosiarczanu, nadtlenkiem następnie związki te wraz z siarczynami, które mogą być obecne w próbce, utlenia się nadtlenkiem wodoru. Różne postacie siarki przekształca się tym sposobem w siarczany, które oznacza się przez wytrącanie w postaci siarczanu baru (metoda 8.9).

4. **Odczynniki**

4.1. *Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony:*

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

4.2. Wodorotlenek sodu (NaOH), roztwór o stężeniu, co najmniej 30 % (d_{20} = 1,33 g/ml)

4.3 Nadtlenek wodoru, 30 % (m/m)

4.4 Chlorek baru, $BaCl_2.2H_2O$, roztwór wodny o stężeniu 122 g/l

5. **Aparatura**

Elektryczna płytka grzejna z regulowaną temperaturą.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka do badań*

Odważyć, z dokładnością do 1 mg, taką ilość nawozu, która będzie zawierała od 80 mg do 350 mg siarki (S), tj. od 200 do 875 mg SO_3.

▼B

Zwykle (gdy S < 15 %) należy odważyć 2,5 g. Umieścić badaną próbkę w zlewce o pojemności 400 ml.

7.2. *Utlenianie*

Do zlewki z próbką dodać 20 ml roztworu wodorotlenku sodu (4.2) i 20 ml wody. Przykryć szkiełkiem zegarkowym. Gotować przez 5 min na płytce grzejnej (5.1). Zdjąć z płytki. Strumieniem gorącej wody spłukać siarkę przylegającą do ścianek zlewki i dalej gotować przez 20 min. Zostawić do schłodzenia.

Dodawać porcjami po 2 ml nadtlenku wodoru (4.3) do momentu, aż reakcja przestanie być zauważalna. Potrzeba około 6-8 porcji roztworu nadtlenku wodoru. Pozostawić na 1 godz. w celu dalszego utleniania. Następnie zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia i utrzymywać w tym stanie przez 0,5 godz. Zostawić do schłodzenia.

7.3. *Przygotowanie roztworu do analizy*

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

— Jeśli zawartość siarki (S) jest mniejsza niż 5 %:

roztwór przesączyć do zlewki o pojemności 600 ml. Przemyć pozostałość na sączku kilka razy zimną wodą. Po przemyciu potwierdzić nieobecność siarczanów w ostatnich kroplach przesączu, używając roztworu chlorku baru (4.4). Przesącz powinien być całkowicie klarowny. Siarczany oznacza się w całej objętości przesączu wg metody 8.9.

— Jeśli zawartość siarki (S) wynosi powyżej powyżej 5 %:

roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia; przesącz powinien być całkowicie klarowny. Zamknąć naczynie, jeśli roztwór nie będzie niezwłocznie analizowany. Oznaczyć siarczany w porcji tego roztworu, poprzez wytrącenie w postaci siarczanu baru wg metody 8.9.

Metoda 8.3.

Ekstrakcja rozpuszczalnego w wodzie wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa sposób ekstrahowania rozpuszczalnego w wodzie wapnia, magnezu, sodu oraz siarki obecnej w postaci siarczanów w taki sposób, aby ten sam ekstrakt mógł być stosowany do oznaczania każdego ze składników pokarmowych.

2. **Zakres stosowania**

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

3. **Zasada**

Rozpuszczanie składników pokarmowych we wrzącej wodzie.

4. **Odczynniki**

Woda destylowana lub zdemineralizowana o równoważnym stopniu czystości.

5. **Aparatura**

Elektryczna płytka grzejna z regulowaną temperaturą.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

▼B

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka do badań*

a) Jeżeli nawozy niezawierają siarki lub gdy zawierają jednocześnie nie więcej niż 3 % siarki (S), tj. 7,5 % SO_3, i nie więcej niż 4 % wapnia (Ca), tj. 5,6 % CaO, to odważyć 5 g nawozu z dokładnością do 1 mg.

b) Jeżeli nawozy zawierają więcej niż 3 % siarki (S) i ponad 4 % wapnia (Ca), to odważyć 1 g nawozu z dokładnością do 1 mg.

Umieścić badaną próbkę w zlewce o pojemności 600 ml.

7.2. *Przygotowanie roztworu*

Dodać do próbki około 400 ml wody i gotować przez 30 min. Pozostawić do schłodzenia, mieszając od czasu do czasu, następnie przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

Przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia. Odrzucić pierwszą porcję przesączu. Przesącz powinien być całkowicie klarowny.

Zamknąć naczynie korkiem, jeśli roztwór nie będzie niezwłocznie analizowany.

Metoda 8.4

Ekstrakcja siarki rozpuszczalnej w wodzie, występującej w różnych postaciach

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa sposób ekstrahowania siarki rozpuszczalnej w wodzie, zawartej w nawozach w różnych postaciach.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do nawozów, dla których podanie zawartości rozpuszczalnego w wodzie trójtlenku siarki jest ustalone w załączniku I.

3. **Zasada metody**

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

4. **Odczynniki**

4.1. *Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony*

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

4.2. Wodorotlenek sodu (NaOH), roztwór o stężeniu około 30 % (d_{20} = 1,33 g/ml)

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

5. **Aparatura**

5.1. Kolba pomiarowa Stohmanna o pojemności 500 ml

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

5.3. Elektryczna płytka grzejna z regulowaną temperaturą

6. **Przygotowanie próbki do badań**

Patrz: metoda 1.

▼B

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka do badań*

a) Jeżeli nawozy zawierają nie więcej niż 3 % siarki (S), tj. 7,5 % SO_3, i nie więcej niż 4 % wapnia (Ca), tj. 5,6 % CaO, to odważyć 5 g nawozu z dokładnością do1 mg,

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

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

7.2. *Przygotowanie roztworu*

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

7.3. *Utlenianie porcji roztworu przeznaczonej do badań*

Pobrać porcję roztworu z ekstrakcji, nieprzekraczającą 50 ml i, jeśli to możliwe, zawierającą od 20 do 100 mg siarki (S).

Jeśli to konieczne, dopełnić wodą do objętości 50 ml. Dodać 3 ml roztworu wodorotlenku sodu (4.2) i 2 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.3). Przykryć szkiełkiem zegarkowym i gotować łagodnie przez 1 godz. na płytce grzejnej (5.3). Porcjami po 1 ml dodawać roztwór nadtlenku wodoru tak długo, jak długo zachodzi reakcja (maksymalna ilość 5 ml).

Następnie zostawić do schłodzenia. Zdjąć szkiełko zegarkowe i przemyć je od spodu nad zlewką. Dodać około 20 ml rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1) dopełnić wodą do około 300 ml.

Oznaczyć zawartość siarczanów w całej objętości utlenionego roztworu wg metody 8.9.

Metoda 8.5

Ekstrakcja i oznaczanie zawartości siarki elementarnej

Ostrzeżenie

Niniejsza metoda analizy obejmuje stosowanie dwusiarczku węgla (CS_2). Należy wobec tego, zachować specjalne środki bezpieczeństwa, a w szczególności w odniesieniu do:

— przechowywania CS_2,

— ochronnego sprzętu dla personelu,

— higieny pracy,

— zapobiegania pożarom i wybuchom,

— utylizacji odczynnika.

Niniejsza metoda wymaga personelu o wysokich kwalifikacjach i odpowiednio wyposażonego laboratorium.

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa metodę ekstrahowania i oznaczania siarki elementarnej zawartej w nawozach.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do nawozów WE, dla których podanie zawartości siarki całkowitej w postaci elementarnej jest ustalone w załączniku I.

▼B

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

Dwusiarczek węgla

5. **Aparatura**

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

5.2. Aparat Soxhleta z odpowiednimi elementami filtracyjnymi (gilzy filtracyjne)

5.3. Wyparka rotacyjna próżniowa

5.4. Suszarka laboratoryjna z wentylatorem, umożliwiająca uzyskanie temperatury 90 ±2 ºC

5.5. Porcelanowe płytki Petriego, o średnicy 5–7 cm, nieprzekraczające wysokości 5cm

5.6. Elektryczna płytka grzejna z regulowaną temperaturą

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka do badań*

Odważyć 5–10 g nawozu z dokładnością do 1 mg i umieścić w gilzie aparatu Soxhleta (5.2).

7.2. *Ekstrakcja siarki*

Zawartość gilzy dokładnie przemyć gorącą wodą, aby usunąć wszystkie związki rozpuszczalne. Suszyć w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 90 °C (5.4) przez co najmniej 1 godz. Umieścić gilzę w aparacie Soxhleta (5.2).

Do kolby aparatu (5.1) włożyć kilka szklanych koralików i zważyć (P_0), następnie dodać 50 ml dwusiarczku węgla (4.1).

Zmontować aparat i ekstrahować siarkę elementarną przez 6 godz. Wyłączyć grzanie, a po schłodzeniu odłączyć kolbę. Podłączyć kolbę do wyparki rotacyjnej (5.3) i odparowywać tak długo, aż zawartość kolby będzie miała konsystencję gąbczastej masy.

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

7.3. *Oznaczanie czystości siarki elementarnej*

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

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

Uwaga

Dla niektórych nawozów, nie jet konieczne oznaczanie czystości siarki. W tym przypadku, należy pominąć etap 7.3.

8. **Wyrażanie wyników**

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

▼B

$$\text{Nieczysta S (\%) nawozu} = \frac{P_1 - P_0}{m} \times 100$$

▼M4

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

▼B

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

gdzie:

m = masa badanej próbki nawozu, g,

P_0 = masa kolby Soxhleta, g,

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

n = masa próbki zanieczyszczonej siarki wzięta do oczyszczania, g,

P_2 = masa płytki Petriego przed sublimacją, g,

P_3 = masa płytki Petriego po sublimacji siarki, g.

Metoda 8.6

Manganometryczne oznaczanie wyekstrahowanego wapnia wytrąconego w postaci szczawianu

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa metodę oznaczania wapnia w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do nawozów WE, dla których w załączniku I przewidziane jest deklarowanie zawartości wapnia całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie.

▼M4

3. **Zasada**

Wytrącenie wapnia zawartego w porcji roztworu po ekstrakcji w postaci szczawianu, a po wydzieleniu i rozpuszczeniu tego ostatniego, przez miareczkowanie kwasu szczawiowego nadmanganianem potasu.

▼B

4. **Odczynniki**

4.1. *Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony*

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

4.2. *Kwas siarkowy, roztwór rozcieńczony (1:10)*

Zmieszać jedną objętość kwasu siarkowego (d_{20} = 1,84 g/ml) z dziesięcioma objętościami wody.

4.3. *Amoniak, roztwór rozcieńczony (1:1)*

Zmieszać jedną objętość amoniaku (d_{20} = 0,88 g/ml) z jedną objętością wody.

4.4. Szczawian amonu $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$, roztwór nasycony w temperaturze otoczenia (około 40 g/l)

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

▼B

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

4.7. Błękit bromotymolowy – wskaźnik, roztwór o stężeniu 0,1 % (m/v) w 95 % etanolu

4.8. Zieleń bromokrezolowa – wskaźnik, roztwór o stężeniu 0,04 % (m/v) w 95 % etanolu

4.9. Nadmanganian potasu, roztwór mianowany o stężeniu 0,02 mol/l

5. **Aparatura**

5.1. Tygiel filtracyjny ze spiekiem szklanym o porowatości 5–20 μm

5.2. Łaźnia wodna

6. **Przygotowanie porcji roztworu próbki do analizy**

Pipetą pobrać porcję roztworu po ekstrakcji, otrzymanego wg Metody 8.2 lub 8.3, zawierającą 15–50 miligramów Ca (tj. 21-70 miligramów CaO). Objętość porcji oznaczyć jako v_2. Przenieść do zlewki o pojemności 400 ml. Jeśli to konieczne, zobojętnić kilkoma kroplami roztworu amoniaku (4.3) [zmiana barwy wskaźnika (4.7) z zielonego na niebieski].

Dodać 1 ml roztworu kwasu cytrynowego (4.5) i 5 mililitrów roztworu chlorku amonu (4.6).

7. **Wytrącanie szczawianu wapnia**

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

Zdjąć zlewkę z łaźni, odstawić na 1 godz. i przesączyć przez tygiel (5.1).

8. **Miareczkowanie wytrąconego szczawianu**

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

9. **Wyrażanie wyników**

Zawartość wapnia (Ca) w nawozie jest następująca:

$$\text{Ca } (\%) = n \times 0,2004 \times \frac{t}{0,02} \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

▼B

gdzie:

n = ilość roztworu nadmanganianu potasu zużyta do miareczkowania, ml,

m = masa badanej próbki, g,

v_2 = objętość porcji, ml,

v_1 = objętość roztworu po ekstrakcji, ml,

t = stężenie roztworu nadmanganianu potasu, mol/l.

CaO (%) = Ca (%) × 1,400

Metoda 8.7

Oznaczanie zawartości magnezu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

1. **Dziedzina**

W niniejszym dokumencie określono metodę oznaczania magnezu w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do ekstraktów nawozów WE otrzymanych wg metod 8.1 i 8.3, dla których wymagane jest podanie zawartości magnezu całkowitego i/lub magnezu rozpuszczalnego w wodzie, z wyjątkiem nawozów wymienionych w załączniku I D zawierających drugorzędne składniki odżywcze:

— typ 4 (kizeryt),

— typ 5 (siarczan magnezu) i typ 5.1 (roztwór siarczanu magnezu),

— z wyjątkiem następujących nawozów wymienionych w załączniku I A 3 dotyczących nawozów potasowych:

— typ 7 (kizeryt z siarczanem potasu),

— do którego stosuje się metodę 8.8.

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

3. **Zasada**

Oznaczanie magnezu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej po odpowiednim rozcieńczeniu ekstraktu.

4. **Odczynniki**

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

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

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

4.3.1. Rozpuścić 1,013 g siarczanu magnezu ($MgSO_4.7H_2O$) w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2)

4.3.2. Odważyć 1,658 g tlenku magnezu (MgO), uprzednio wyprażonego, w celu usunięcia śladów dwutlenku węgla. Umieścić w zlewce zawierającej 100 ml wody i 120 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1 mol/l (4.1). Po rozpuszczeniu zdekantować ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

albo

4.3.3. Handlowy roztwór wzorcowy

Laboratorium ma obowiązek zbadać takie roztwory.

▼B

4.4. *Roztwór chlorku strontu*

Rozpuścić 75 g chlorku strontu ($SrCl_2.6H_2O$) w roztworze kwasu chlorowodorowego (4.2) i dopełnić tym samym roztworem kwasu do objętości 500 ml.

5. **Aparatura**

Spektrometr absorpcji atomowej z lampą magnezową, nastawiony na długość fali 285,2 nm.

Płomień powietrze-acetylen.

6. **Przygotowanie próbki do badań**

Patrz: metody 8.1 i 8.3.

7. **Sposób postępowania**

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

7.2. Pobrać pipetą 10 ml roztworu ekstrakcyjnego (6) lub roztworu (7.1). Przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 200 ml, dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i wymieszać. Współczynnik rozcieńczenia wynosi 200/10.

7.3. Rozcieńczyć roztwór (7.2) roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2), tak aby uzyskać stężenie w optymalnym zakresie roboczym spektrometru (5). V_2 jest objętością próbki w 100 ml. Współczynnik rozcieńczenia wynosi $D_2 = 100/V_2$.

Roztwór końcowy powinien zawierać 10 % (v/v) roztworu chlorku strontu (4.4).

7.4. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

Próbę ślepą przygotować, powtarzając cały sposób postępowania od ekstrakcji (metoda 8.1 lub 8.3) z pominięciem dodatku próbki badanego nawozu.

7.5. *Przygotowanie roztworów wzorcowych*

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

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

7.6. *Pomiar*

Nastawić spektrometr (5) na długość fali 285,2 nm.

Zasysać kolejno: roztwory wzorcowe (7.5), roztwór próbki (7.3.) oraz roztwór próby ślepej (7.4), przemywając aparat roztworem, który ma być mierzony jako następny. Każdą operację powtórzyć trzy razy. Wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych średnie wartości absorbancji dla każdego roztworu wzorcowego (7.5), a na osi odciętych odpowiadające im stężenie magnezu w µg/ml. Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie magnezu (X_s) w próbce badanej (7.3) i stężenie magnezu (X_b) w próbie ślepej (7.4).

8. **Wyrażanie wyników**

Zawartość magnezu (Mg) lub tlenku magnezu (MgO) w próbce obliczyć z krzywej wzorcowej uwzględniając wartość ślepej próby.

Zawartość magnezu, w procentach masowych, obliczyć ze wzoru:

$$\mathrm{Mg}\ (\%) = \frac{(X_s - X_b)D_1(200/10)D_2 500,100}{1000.1000M}$$

gdzie:

x_s = stężenie magnezu w roztworze do badań, µg/ml

▼B

x_b = stężenie magnezu w próbie ślepej, μg/ml

D_1 = współczynnik rozcieńczenia, gdy roztwór przygotowywano wg (7.1) jest równy:

— (chk)4, jeśli pobrano 25 ml.

— 1, jeśli roztwór nie jest rozcieńczony.

— D_2 = współczynnik rozcieńczenia zgodnie z (7.3).

— M = masa badanej próbki, g.

— MgO (%) = Mg (%)/0,6.

Metoda 8.8

Oznaczanie magnezu metodą kompleksometryczną

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa metodę oznaczania magnezu w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do następujących ekstraktów nawozów WE, dla których oznaczanie zawartości magnezu całkowitego i/lub magnezu rozpuszczalnego w wodzie, jest przewidziane:

— nawozy wymienione w załączniku I: proste nawozy azotowe typ 1b + 1c (azotan wapnia i magnezu), typ 7 (siarczanoazotan magnezu), typ 8 (nawozy azotowe z magnezem); proste nawozy potasowe, typ 2 (wzbogacony kainit), typ 4 (chlorek potasu z dodatkiem soli magnezu), typ 6 (siarczan potasu zawierający sole magnezu),

— nawozy wymienione w załączniku I D, zawierające drugorzędne składniki pokarmowe.

3. **Zasada metody**

Magnez ekstrahuje się wg metod 8.1 i/lub 8.3. Najpierw miareczkuje się wapń i magnez roztworem EDTA w obecności czerni eriochromowej-T. Następnie miareczkuje się wapń za pomocą roztworu EDTA w obecności kalceiny lub kwasu kalkono-karboksylowego. Magnez oznacza się z różnicy miareczkowań.

4. **Odczynniki**

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

4.1.1. Rozpuścić 1,232 g siarczanu magnezu ($MgSO_4.7H_2O$) w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.11) i dopełnić do 100 ml tym samym roztworem kwasu

lub

4.1.2. Odważyć 2,016 g tlenku magnezu, uprzednio wyprażonego, w celu usunięcia śladów dwutlenku węgla. Umieścić w zlewce zawierającej 100 ml wody.

Dodać, mieszając, 120 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu około 1 mol/l (4.12).

Po rozpuszczeniu przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

1 mililitr tych roztworów powinien zawierać 1,216 miligramów Mg (tj. 2,016 mg MgO).

Za badanie stężenia tego roztworu wzorcowego odpowiedzialne jest laboratorium.

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

Odważyć 18,61 g dwuwodnej dwusodowej soli kwasu etylenodiaminotetraoctowego ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8.2H_2O$), umieścić w zlewce o pojemności 1 000 ml i rozpuścić w 600-800 ml wody. Przenieść

▼B

roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Miano roztworu nastawić na roztwór wzorcowy magnezu (4.1), pobierając 20 ml roztworu wzorcowego i miareczkując zgodnie z (7.2).

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

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

Odważyć 5,004 g suchego węglanu wapnia. Umieścić w zlewce zawierającej 100 ml wody. Stopniowo dodawać, mieszając, 120 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu około 1 mol/l (4.12).

Doprowadzić do wrzenia w celu odpędzenia dwutlenku węgla, schłodzić. Przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 l, dopełnić do kreski wodą i wymieszać. Miano roztworu ustalić, stosując roztwór EDTA (4.2) postępując zgodnie z (8.3). 1 ml tego roztworu powinien zawierać 2,004 mg Ca (tj. 2,804 mg CaO) i powinien odpowiadać 1 ml roztworu EDTA (4.2) o stężeniu 0,05 mol/l.

4.4. *Kalceina, wskaźnik*

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

4.5. *Kwas kalkowo-karboksylowy, wskaźnik*

Rozpuścić 400 mg kwasu kalkono-karboksylowego w 100 ml metanolu. Roztwór ten można przechowywać tylko przez około 4 tygodnie. Do oznaczania stosować po trzy krople roztworu. Wskaźnik zmienia barwę z czerwonej na niebieską. Miareczkowanie należy prowadzić do uzyskania barwy czysto niebieskiej bez odcienia czerwieni.

4.6. *Czerń eriochromowa-T, wskaźnik*

Rozpuścić 300 mg czerni eriochromowej-T w mieszaninie 25 ml propanolu-1 i 15 ml trietanoloaminy. Roztwór można być przechowywać tylko przez około 4 tygodnie. Do oznaczania stosować po trzy krople tego roztworu. Wskaźnik zmienia barwę z czerwonej na niebieską; miareczkowanie należy prowadzić do uzyskania barwy czysto niebieskiej bez odcienia czerwieni. Wskaźnik zmienia barwę tylko w obecności magnezu. Jeśli trzeba, dodać 0,1 ml roztworu wzorcowego (4.1).

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

4.7. *Roztwór cyjanku potasu*

Cyjanek potasu (KCN), roztwór wodny o stężeniu 2 %. (Nie napełniać pipety ustami; patrz: 10.7)

4.8. *Roztwór wodorotlenku potasu i cyjanku potasu*

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

4.9. *Roztwór buforowy o pH 10,5*

W kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml rozpuścić 33 g chlorku amonu w 200 ml wody, dodać 250 ml roztworu amoniaku (d_{20} = 0,91 g/ml), dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Regularnie sprawdzać pH roztworu.

4.10. Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18g/ml) z jedną objętością wody.

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

▼B

4.12. Kwas chlorowodorowy, roztwór o stężeniu około 1 mol/l

4.13. Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu 5 mol/l

5. **Aparatura**

5.1. Mieszadło magnetyczne lub mechaniczne

5.2. Pehametr

6. **Próba kontrolna**

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

7. **Przygotowanie roztworu do analizy**

Patrz: metody 8.1 i 8.3.

8. **Oznaczanie**

8.1. *Pobieranie porcji roztworu próbki do badań*

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

8.2. *Miareczkowanie w obecności czerni eriochromowej-T*

Pobrać pipetą porcję roztworu do badań (8.1) do zlewki o pojemności 400 ml. Używając pehametru, zobojętnić nadmiar kwasu roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 5 mol/l (4.13). Rozcieńczyć wodą do około 100 ml. Dodać 5 ml roztworu buforowego (4.9). Wartość pH mierzone pehametrem powinno wynieść 10,5 ± 0,1. Dodać 2 ml roztworu cyjanku potasu (4.7) i 3 krople czerni eriochromowej-T (4.6). Miareczkować roztworem EDTA (4.2) łagodnie mieszając mieszadłem (5.1). Oznaczyć jako „b" ilość mililitrów roztworu EDTA o stężeniu 0,05 mol/l zużytą do miareczkowania.

8.3. *Miareczkowanie w obecności kalceiny lub kwasu kalkono-karboksylowego*

Pobrać pipetą porcję roztworu do badań, równą pobranej w miareczkowaniu opisanym wyżej, i umieścić w zlewce o pojemności 400 ml. Używając pehametru, zobojętnić nadmiar kwasu roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 5 mol/l (4.13). Rozcieńczyć wodą do około 100 ml. Dodać 10 ml roztworu wodorotlenku potasu i cyjanku potasu (4.8) i wskaźnik (4.4 lub 4.5). Łagodnie mieszając mieszadłem (5.1) miareczkować roztworem EDTA (4.2).(patrz: 10.2; 10.3 i 10.4). Oznaczyć jako „ilość" ilość mililitrów roztworu EDTA o stężeniu 0,05 mol/l zużytą do miareczkowania.

9. **Wyrażanie wyników**

Dla nawozów WE, do których stosuje się tę metodę (5 g nawozu w 500 ml ekstraktu), procentowa zawartość w nawozie jest następująca:

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

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

gdzie:

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

▼B

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

M = masa próbki zawarta w pobranej porcji roztworu, g,

T = 0,2016 × molowość roztworu EDTA/0,05 (patrz: 4.2),

T = 0,1216 × molowość roztworu EDTA /0,05 (patrz: 4.2).

10. **Uwagi**

10.1. Stosunek stechiometryczny EDTA: metal w analizach kompleksometrycznych wynosi zawsze 1:1, niezależnie od wartościowości metalu i faktu, że EDTA jest czterowartościowy. Roztwór EDTA do miareczkowania oraz roztwory wzorcowe będą, więc molowe, a nie normalne.

10.2. Wskaźniki kompleksometryczne są często wrażliwe na powietrze. Roztwór może stracić barwę podczas miareczkowania. W takim przypadku należy dodać jedną lub dwie krople wskaźnika. Odnosi się to szczególnie do czerni eriochromowej-T i kwasu kalkono-karboksylowego.

10.3. Związki kompleksowe metal-wskaźnik są często stosunkowo trwałe i zmiana barwy może następować powoli. Pod koniec miareczkowania roztwór EDTA należy dodawać powoli, a następnie dodać kroplę roztworu magnezu (4.1) lub wapnia (4.3), aby sprawdzić czy nie nastąpiła zmiana barwy. Odnosi się to szczególnie do związku kompleksowego czerń eriochromowa T-magnez

10.4. Zmianę wskaźnika należy obserwować nie z góry, lecz z boku, a zlewka powinna być umieszczona na białym tle, w miejscu dobrze oświetlonym. Zmiana zabarwienia wskaźnika może być łatwo zaobserwowana po umieszczeniu zlewki na matowym szkle lekko oświetlonym od dołu (żarówką 25 W).

10.5. Analiza ta wymaga pewnego doświadczenia. Zadanie obejmuje m. in. obserwowanie zmian zabarwienia roztworów wzorcowych (4.1) i (4.3). Zaleca się, aby oznaczania były przeprowadzane przez tego samego analityka.

10.6. Zastosowanie roztworu EDTA o gwarantowanym stężeniu (na przykład Titrisol, Normex) może uprościć kontrolę równoważności roztworów wzorcowych 4.1, 4.2 i 4.3.

10.7. Roztworów zawierających cyjanek potasu nie wolno wylewać do zlewu (ścieków), zanim cyjanek nie zostanie rozłożony do nieszkodliwego związku, np. przez utlenienie za pomocą podchlorynu sodu, a następnie alkalizację.

Metoda 8.9.

Oznaczanie zawartości siarczanów

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa metodę oznaczania siarki obecnej w ekstraktach nawozowych w postaci siarczanów.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszą metodę stosuje się do oznaczania zawartości siarczanów obecnych w roztworach ekstraktów otrzymanych wg metod 8.1, 8.2, 8.3 i 8.4.

3. **Zasada metody**

Grawimetryczne oznaczanie siarki w postaci siarczanu baru.

4. **Odczynniki**

4.1. *Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony*

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

4.2. Chlorek baru, $BaCl_2.2H_2O$, roztwór o stężeniu 122 g/l

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

▼B

5. **Aparatura**

5.1. Tygle porcelanowe

5.2. Łaźnia wodna

5.3. Suszarka umożliwiająca uzyskanie temperatury 105 ± 1 °C

5.4. Piec elektryczny umożliwiający uzyskanie temperatury 800 ± 50°C

6. **Sposób postępowania**

6.1. *Pobieranie próbki roztworu*

Pobrać pipetą porcję jednego z roztworów ekstrakcyjnych wymienionych w punkcie 2 zawierającą od 20 do 100 mg S, tj. 50–250 mg SO_3.

Próbkę umieścić w zlewce o odpowiedniej objętości. Dodać 20 ml rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1). Dopełnić wodą do około 300 ml.

6.2. *Wytrącanie osadu*

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

Umieścić zlewkę przykrytą szkiełkiem zegarkowym na wrzącej łaźni wodnej (5.2) na 1 godz. Następnie pozostawić roztwór w gorącej wodzie (około 60 °C) aż ciecz nad osadem będzie klarowna. Przesączyć zawartość zlewki przez bezpopiołowy sączek twardy. Osad przemyć kilka razy gorącą wodą. Kontynuować przemywanie osadu na sączku do całkowitego odmycia chlorków. Całkowite odmycie można sprawdzić, używając kropli roztworu azotanu srebra (4.3).

6.3. *Prażenie osadu i ważenie*

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

7. **Wyrażanie wyników**

Jeden miligram siarczanu baru odpowiada 0,137 miligramom S lub 0,343 miligramom SO_3.

Procentową zawartość S w nawozie obliczyć ze wzoru:

$$S\ (\%) = w \times 0,0137 \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

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

gdzie:

w = masa osadu siarczanu baru, mg

v_1 = objętość roztworu ekstraktu, ml

v_2 = objętość porcji ekstraktu, ml

m = naważka próbki do badań, g.

Metoda 8.10

Oznaczanie zawartości wyekstrahowanego sodu

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa metodę oznaczania sodu w ekstraktach nawozowych.

▼B

2. **Dziedzina zastosowania**

Metodę stosuje się do nawozów WE, dla których deklarowanie zawartości sodu jest ustalone w załączniku I.

3. **Zasada metody**

Po odpowiednim rozcieńczeniu ekstraktu otrzymanego wg metody 8.1 i/lub 8.3 zawartość sodu w roztworze oznacza się metodą płomieniowej spektrofotometrii emisyjnej.

4. **Odczynniki**

4.1. *Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony*

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody

4.2. Azotan glinu, $Al(NO_3)_3.9H_2O$

4.3. Chlorek cezu, CsCl

4.4. Chlorek sodu, NaCl, bezwodny

4.5. *Roztwór chlorku cezu i azotanu glinu*

Rozpuścić w wodzie 50 g chlorku cezu (4.3) i 250 g azotanu glinu (4.2) w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

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

Rozpuścić w wodzie 2,542 g chlorku sodu (4.4) w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dodać 10 ml kwasu chlorowodorowego (4.1). Dopełnić do kreski wodą i wymieszać.

5. **Aparatura**

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

6. **Roztwory wzorcowe**

6.1. Umieścić 10 ml roztworu wzorcowego sodu (4.6) w kolbie pomiarowej o pojemności 250 ml. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Stężenie roztworu wynosi 40 µg Na/ml.

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

7. **Przygotowanie roztworów do pomiaru**

W zależności od przewidywanej zawartości sodu w roztworze ekstrakcyjnym przygotowanym wg metody 8.1 lub 8.3 (5 g nawozu w 500 ml) należy przeprowadzić rozcieńczenia zgodnie z poniższą tabelą:

Na_2O	(Na (%))	Rozcieńczenie pośrednie		Rozcieńczenie końcowe		Stopień rozcieńczenia
		Próbka (ml) (v_2)	Rozcieńczenie do ml (v_3)	Próbka (ml) (v_4)	Rozcieńczenie do ml	
3–5	2,2–3,7	10	50	10	100	50
5–10	3,7–7,4	10	100	10	100	100
10–20	7,4–15	10	100	5	100	200
20–38	15–28	5	100	5	100	400

▼B

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

Dla próbki badanej równej 1 g pomnożyć objętość rozcieńczenia końcowego (V_4) przez 5.

8. **Oznaczanie**

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

9. **Wyrażanie wyników**

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

Procentową zawartość sodu obliczyć ze wzoru:

$$\text{Na}\,\% = x \cdot \frac{v_3}{v_4}\,\frac{v_1}{v_2}\,\frac{10^{-2}}{m}$$

$$Na_2O\ (\%) = \text{Na}(\%) \times 1,348$$

gdzie:

x = stężenie roztworu próbki wprowadzonej do spektrometru, odczytane z krzywej wzorcowej, μg/ml

v_1 = objętość roztworu ekstrakcyjnego, ml

v_2 = objętość porcji wziętej do pośredniego rozcieńczenia, ml

v_3 = objętość rozcieńczenia pośredniego, ml

v_4 = objętość porcji wziętej do rozcieńczenia końcowego (w 100 ml)

m = masa badanej próbki, g.

Metody 9

Mikroskładniki pokarmowe o zawartości mniejszej lub równej 10 %

Metoda 9.1

Ekstrakcja całkowitej zawartości mikroskładników pokarmowych

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda określa sposób wykonania ekstrakcji całkowitej zawartości następujących mikroskładników pokarmowych: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Celem jest przeprowadzenie minimalnej liczby ekstrakcji, wykorzystując tam, gdzie to możliwe ten sam ekstrakt do określenia całkowitej zawartości każdego z wymienionych mikroskładników pokarmowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania dotyczy nawozów WE, zamieszczonych w załączniku I E, zawierających jeden lub kilka następujących mikroskładników pokarmowych: bor, kobalt, miedź, żelazo, mangan, molibden i cynk. Stosuje się ją do każdego mikroskładnika, którego deklarowana zawartość jest mniejsza lub równa 10 %.

▼B

3. **Zasada**

Rozpuszczanie badanej próbki we wrzącym rozcieńczonym roztworze kwasu chlorowodorowego.

Uwaga:

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

4. **Odczynniki**

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

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z 1 objętością wody.

4.2. Amoniak, roztwór stężony (NH_4OH, d_{20} = 0,9 g/ml)

5. **Aparatura**

Elektryczna płytka grzejna umożliwiająca regulację temperatury.

Uwaga:

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

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka do badań*

Odważyć 2–10 g badanego nawozu z dokładnością do 1mg, w zależności od deklarowanej zawartości mikroskładnika w produkcie. Poniższą tabelę należy stosować do określenia końcowego rozcieńczenia roztworu do badań, w którym stężenie oznaczanego pierwiastka mieści się w zakresie pomiarowym podanym dla każdej metody:

Deklarowana zawartość mikroskładnika w nawozie (%)	< 0,01	0,01– <5	≥ 5–10
Masa próbki do badań (g)	10	5	2
Masa mikroskładnika w próbce (mg)	1	0,5–250	100–200
Objętość ekstraktu V (ml)	250	500	500
Stężenie mikroskładnika w ekstrakcie (mg/l)	4	1–500	200–400

Umieścić próbkę w zlewce o pojemności 250 ml.

7.2. *Przygotowanie roztworu*

Jeśli to konieczne, zwilżyć odważkę niewielką ilością wody, dodać ostrożnie małymi porcjami rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1), po 10 ml na gram nawozu, następnie dodać około 50 ml wody. Przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i wymieszać. Zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia na płytce grzejnej i gotować przez 30 min. Pozostawić do ochłodzenia, od czasu do czasu mieszając. Następnie przenieść ilościowo do kolby pomiarowej

▼B

o pojemności 250 lub 500 ml (patrz: tabela). Uzupełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesączu. Ekstrakt powinien być klarowny.

Zaleca się niezwłoczne przeprowadzanie oznaczania w porcjach klarownego przesączu; jeśli nie, naczynia powinny być zamknięte korkiem.

Uwaga:

W ekstraktach do oznaczania zawartości boru uregulować pH do wartości 4–6, używając stężonego roztworu amoniaku (4.2).

8. **Oznaczanie**

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

Jeśli to konieczne, usunąć organiczne substancje chelatujące lub kompleksujące z porcji ekstraktu do oznaczania, stosując metodę 9.3. W przypadku oznaczania metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej, postępowanie takie może nie być konieczne.

Metoda 9.2

Ekstrakcja mikroskładników pokarmowych rozpuszczalnych w wodzie

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda określa sposób ekstrakcji rozpuszczalnych w wodzie następujących mikroskładników pokarmowych: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Celem jest przeprowadzenie jak najmniejszej liczby ekstrakcji z wykorzystaniem tam, gdzie to możliwe, tego samego ekstraktu do oznaczenia zawartości każdego z wymienionych wyżej mikroskładników.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób stosuje się do nawozów WE zamieszczonych w załączniku 1E, zawierających jeden lub kilka następujących mikroskładników pokarmowych: bor, kobalt, miedź, żelazo, mangan, molibden i cynk. Stosuje się ją do każdego mikroskładnika, którego deklarowana zawartość jest mniejsza lub równa 10 %.

3. **Zasada**

Ekstrakcja mikroskładników pokarmowych przez wytrząsanie nawozu w wodzie o temperaturze 20 °C (± 2) °C.

Uwaga:

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

4. **Odczynniki**

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

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z 1 objętością wody.

5. **Aparatura**

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

5.2. Pehametr

Uwaga:

Gdy w ekstrakcie ma być oznaczana zawartość boru, nie należy używać naczyń ze szkła borokrzemowego. Do tej ekstrakcji zaleca się stosowanie naczyń z teflonu lub kwarcu. Jeżeli naczynia szklane były myte detergentami zawierającymi borany, należy je dokładnie wypłukać.

▼B

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka do badań*

Odważyć 2–10 g badanego nawozu z dokładnością do1 mg, w zależności od zadeklarowanej zawartości mikroskładnika w nawozie. Poniższą tabelę należy stosować do określenia końcowego rozcieńczenia roztworu do badań, w którym stężenie oznaczanego pierwiastka mieści się w zakresie pomiarowym podanym dla każdej metody.

Deklarowana zawartość mikroskładnika w nawozie (%)	< 0,01	0,01–< 5	≥ 5–10
Masa próbki do badań (g)	10	5	2
Masa mikroskładnika w próbce (mg)	1	0,5–250	100–200
Objętość ekstraktu V (ml)	250	500	500
Stężenie mikroskładnika w ekstrakcie (mg/l)	4	1–500	200–400

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

7.2. *Przygotowanie roztworu*

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

Kolbę dobrze zakorkować i mocno wstrząsać ręcznie, aby zdyspergować próbkę. Następnie umieścić kolbę w aparacie rotacyjnym i wytrząsać przez 30 min.

Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

7.3. *Przygotowanie roztworu do badań*

Otrzymany ekstrakt przesączyć niezwłocznie do czystej, suchej kolby. Zamknąć korkiem. Przeprowadzić oznaczanie natychmiast po przesączeniu.

Uwaga:

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

W tym przypadku objętość V obliczyć ze wzoru:

$$V = Ve \times W/(W–5)$$

Rozcieńczenia przy wyrażaniu wyników zależą od wartości V.

8. **Oznaczanie**

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

Jeśli to konieczne, usunąć organiczne substancje chelatujące lub kompleksujące z porcji roztworu do badań, stosując metodę 9.3. W przypadku oznaczania metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej, takie postępowanie może nie być konieczne.

▼B

Metoda 9.3

Usuwanie związków organicznych z ekstraktów nawozowych

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda określa sposób usuwania związków organicznych z ekstraktów nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do analizowania próbek nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których załącznik I E do niniejszego rozporządzenia wymaga deklarowania całkowitej i/lub rozpuszczalnej w wodzie zawartości mikroskładników pokarmowych.

Uwaga:

Obecność niewielkich ilości substancji organicznych nie wpływa na oznaczanie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

3. **Zasada metody**

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

4. **Odczynniki i roztwory**

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

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

4.2. Nadtlenek wodoru, roztwór 30 % (d_{20}= 1,11 g/ml), niezawierający mikroskładników pokarmowych

5. **Aparatura**

Elektryczna płytka grzejna z regulacją temperatury.

6. **Sposób postępowania**

Pobrać 25 ml ekstraktu otrzymanego metodą 9.1 lub 9.2 i umieścić w zlewce o pojemności 100 ml. W przypadku metody 9.2 dodać 5 ml rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1).Następnie dodać 5 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.2). Przykryć szkiełkiem zegarkowym. Zostawić w temperaturze pokojowej na około 1 godz., aby nastąpiło utlenienie związków organicznych, następnie stopniowo doprowadzić do wrzenia i gotować 30 min. Jeśli to konieczne, po ochłodzeniu, dodać kolejne 5 ml roztworu nadtlenku wodoru, po czym ponownie zagotować w celu usunięcia jego nadmiaru. Zawartość zlewki pozostawić do ochłodzenia, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml, uzupełnić do kreski. Jeśli to konieczne przesączyć.

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

Metoda 9.4

Oznaczanie mikroskładników pokarmowych w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (procedura ogólna)

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument opisuje procedurę ogólną oznaczania zawartości niektórych mikroskładników pokarmowych w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których zgodnie z załącznikiem I E do niniej-

▼B

szego rozporządzenia wymagane jest deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie mikroskładnika.

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

Uwaga:

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

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

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

Zmieszać jedną objętość kwasu solnego (d_{20} = 1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

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

Zmieszać jedną objętość kwasu solnego (d_{20} =1,18 g/ml) z 20 objętościami wody.

4.3. *Roztwory soli lantanu (10 g La w litrze)*

Odczynnik ten jest stosowany w oznaczeniach zawartości kobaltu, żelaza, manganu i cynku. Można go otrzymać w następujący sposób:

a) z tlenku lantanu rozpuszczonego w kwasie chlorowodorowym (4.1). Umieścić 11,73 g tlenku lantanu (La_2O_3) w kolbie pomiarowej o pojemności 1 litra, dodać 150 ml wody i 120 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Zostawić do rozpuszczenia, a następnie dopełnić wodą do 1 litra i dokładnie wymieszać. Jest to roztwór lantanu w kwasie chlorowodorowym o stężeniu około 0,5 mol/objętość;

b) z roztworów chlorku, siarczanu lub azotanu lantanu. Rozpuścić 26,7 g siedmiowodnego chlorku lantanu ($LaCl_3.7H_2O$) lub 31,2 g sześciowodnego azotanu lantanu [$La(NO_3)_3.6H_2O$] lub 26,2 g dziewięciowodnego siarczanu lantanu [$La_2(SO_4)_3.9H_2O$] w 150 ml wody. Następnie dodać 85 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Zostawić do rozpuszczenia, a następnie dopełnić wodą do 1 litra i dokładnie wymieszać. Jest to roztwór lantanu w kwasie chlorowodorowym o stężeniu około 0,5 mol/l.

4.4. *Roztwory wzorcowe*

Sposób przygotowania roztworów znajduje się w opisie metody oznaczania każdego mikroskładnika.

5. **Aparatura**

Spektrometr absorpcji atomowej wyposażony w źródła emitujące promieniowanie charakterystyczne dla mikroskładników pokarmowych, które maja być oznaczane.

Analityk powinien przestrzegać instrukcji producenta i być zaznajomiony z aparatem. Aparat powinien umożliwiać korekcje tła, tak aby można ją było stosować, jeśli zajdzie potrzeba (Co i Zn). Stosowane gazy to powietrze i acetylen.

6. **Przygotowanie roztworu badanego**

6.1. *Przygotowanie roztworów ekstrakcyjnych mikroskładników pokarmowych, które mają być oznaczane.*

Patrz: metody 9.1 i/lub 9/2 i, jeśli trzeba, 9.3.

▼B

6.2. *Obróbka roztworu badanego*

Porcję ekstraktu, który otrzymano metodą 9.1, 9.2 lub 9.3, rozcieńczyć wodą i/lub kwasem chlorowodorowym (4.1) lub (4.2) tak, aby otrzymać w końcowym roztworze do oznaczania stężenie mikroskładnika, odpowiednie do stosowanego zakresu kalibracyjnego i stężenie kwasu chlorowodorowego co najmniej 0,5mol/l i nie wyższe niż 2,5 mol/l. Ta operacja może wymagać jednego lub więcej kolejnych rozcieńczeń.

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

7. **Sposób postępowania**

7.1 *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

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

7.2 *Przygotowanie roztworów wzorcowych*

Z roboczego roztworu wzorcowego otrzymanego przy zastosowaniu metody podanej dla każdego mikroskładnika, przygotować w kolbach pomiarowych o pojemności 100 ml serię składającą się z co najmniej pięciu roztworów wzorcowych o rosnącym stężeniu w optymalnym zakresie pomiarowym spektrometru. Jeśli to konieczne, dostosować stężenie kwasu chlorowodorowego, tak aby było jak najbliższe rozcieńczonego roztworu badanego (6.2). Przy oznaczaniu zawartości kobaltu, żelaza, manganu lub cynku, dodać 10 ml tego samego roztworu soli lantanu (4.3) jaki został użyty w 6.2. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i dokładnie wymieszać.

7.3 *Oznaczanie*

Przygotować spektrometr (5) do oznaczania i nastawić na długość fali odpowiednią dla danej metody i oznaczanego mikroskładnika.

Zasysać kolejno roztwory wzorcowe (7.2), roztwór badany (6.2) i roztwór próby ślepej (7.1), za każdym razem zapisując wynik i przepłukując aparat wodą destylowaną pomiędzy kolejnymi zassaniami.

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

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

8. **Wyrażanie wyników**

Zawartość procentowa mikroskładnika pokarmowego (E) w nawozie jest równa:

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

lub jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

E = zawartość mikroskładnika w nawozie, %

x_s = stężenie mikroskładnika w roztworze badanym (6.2.), μg/ml

x_b = stężenie mikroskładnika w roztworze próby ślepej (7.1), μg/ml

▼B

V = objętość ekstraktu, otrzymana wg metod 9.1 lub 9.2, ml

D = współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu wykonanemu w 6.2

M = masa badanej próbki, pobranej wg metod 9.1 lub 9.2, g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D:

jeśli (a1), (a2), (a3) … (ai) i (a) są kolejnymi porcjami, natomiast (v1), (v2), (v3) … (vi) i (100) są objętościami w ml, odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się wzorem:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times .. \times .. \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Metoda 9.5

Oznaczanie boru w ekstraktach z nawozowych metodą spektrofotometryczną z użyciemazometyny-H

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda opisuje sposób wykonania oznaczenia zawartości boru w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których w załączniku I do niniejszego Rozporządzenia wymagane jest deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie boru.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

4.1. *Roztwór buforowy EDTA*

Umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 500 ml, zawierającej 300 ml wody:

— 75 g octanu amonu (NH_4OOCCH_3);

— 10 g dwusodowej soli kwasu etylenodwuaminoczterooctowego (Na_2EDTA);

— 40 ml kwasu octowego (CH_3COOH, d_{20} = 1,05 g/ml).

Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. pH roztworu sprawdzone przy użyciu elektrody szklanej powinno wynosić 4,8 ± 0,1.

4.2. *Roztwór azometyny-H*

Umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml

— 10 ml roztworu buforowego (4.1);

— 400 mg azometyny-H ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$);

— 2 g kwasu askorbinowego ($C_6H_8O_6$);

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

4.3. *Roztwory wzorcowe boru*

4.3.1. *Roztwór podstawowy boru (100 μg/ml)*

Rozpuścić 0,5719 g kwasu borowego (H_2BO_3) w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać. Przenieść do butelki z tworzywa sztucznego i przechowywać w lodówce.

▼B

4.3.2. *Roztwór roboczy boru (10 μg/ml)*

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

5. **Aparatura**

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

6. **Przygotowanie roztworu do analizy**

6.1. *Przygotowanie roztworu boru*

Patrz: metody 9.1 i/lub 9.2 i, jeśli trzeba, 9.3.

6.2. *Przygotowanie roztworu badanego*

Rozcieńczyć roztwór (6.1) w taki sposób, aby otrzymać stężenie boru jakie podano w 7.2. Mogą być konieczne dwa kolejne rozcieńczenia. Współczynnik rozcieńczenia oznaczyć jako D.

6.3. *Przygotowanie roztworu korygującego*

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

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

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

7.2. *Przygotowanie roztworów wzorcowych*

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść 0, 5, 10, 15, 20 i 25 ml roboczego roztworu wzorcowego (4.3.3). Dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Roztwory te zawierają od 0 do 2,5 μg/ml boru.

7.3. *Wywoływanie barwy*

Przenieść po 5 ml roztworów wzorcowych (7.2), roztworu badanego (6.2) i roztworu próby ślepej (7.1) do kolb z tworzywa sztucznego. Dodać 5 ml roztworu buforowego EDTA (4.1). Dodać 5 ml roztworu azometyny-H (4.2).

Dokładnie wymieszać i zostawić w ciemnym miejscu na 2,5-3 godz do pojawienia się i utrwalenia barwy.

7.4. *Oznaczanie*

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

8. **Wyrażanie wyników**

Wykreślić krzywą wzorcową w układzie: stężenia roztworów wzorcowych (7.2) na osi odciętych, i odpowiadające im absorbancje wskazane przez spektrofotometr (7.4) na osi rzędnych.

Odczytać z krzywej wzorcowej stężenie boru w roztworze próby ślepej (7.1), stężenie boru w roztworze badanym (6.2) i, jeśli roztwór badany jest zabarwiony, skorygować jego stężenie. Aby obliczyć stężenie skorygowane, należy odjąć absorbancję roztworu korygującego (6.3) od absorbancji roztworu badanego (6.2). Zapisać stężenie roztworu badanego (6.2) ze skorygowaniem lub bez jako X (x_s) i roztworu próby ślepej (x_b).

Zawartość procentowa boru w nawozie jest równa:

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

▼B

lub jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

B = zawartość boru w nawozie, wyrażona w procentach;

x_s = stężenie w roztworze badanym (6.2), ze skorygowaniem lub bez, μg/ml;

x_b = stężenie w roztworze próby ślepej (7.1), μg/ml;

V = objętość ekstraktu otrzymanego metodą 9.1 lub 9.2, ml;

D = współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu wykonanemu w 6.2;

M = masa, badanej próbki pobranej zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2, g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1) i (a2) są kolejnymi porcjami ekstraktu, a (v1) i (v2) są objętościami odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia wyraża się następująco:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2)$$

Metoda 9.6

Oznaczanie kobaltu w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda opisuje sposób wykonania oznaczania kobaltu w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia wymagane jest deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie kobaltu.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

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

Patrz: metoda 9.4 (4.1).

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

Patrz: metoda 9.4 (4.2).

4.3. *Roztwory soli lantanu (10 g La w 1 l)*

Patrz: metoda 9.4 (4.3).

4.4. *Roztwory wzorcowe kobaltu*

4.4.1. Roztwór podstawowy kobaltu (1 000 μg/ml)

W zlewce o pojemności 250 ml odważyć 1 g kobaltu, z dokładnością do 0,1 mg, dodać 25 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1) i ogrzewać na płytce grzejnej, aż kobalt całkowicie się rozpuści. Po ochłodzeniu przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.4.2. Roztwór roboczy kobaltu (100 μg/ml)

Umieścić 10 ml roztworu podstawowego kobaltu (4.4.1) w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Dopełnić do kreski roztworem

▼B

kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i dokładnie wymieszać.

5. **Aparatura**

Spektrometr absorpcji atomowej – patrz: metoda 9.4 (5). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystyczne dla kobaltu (240,7 nm). Spektrometr powinien umożliwiać korekcję tła.

6. **Przygotowanie roztworu do analizy**

6.1. *Roztwór ekstraktu kobaltu*

Patrz: metody 9.1 i/lub 9.2 i, jeśli to konieczne, 9.3.

6.2. *Przygotowanie roztworu badanego*

Patrz: metoda 9.4 (6.2). Roztwór badany powinien zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu (4.3).

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

Patrz: metoda 9.4 (7.1). Roztwór próby ślepej powinien zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu użytego w 6.2.

7.2. *Przygotowanie roztworów wzorcowych*

Patrz: metoda 9.4 (7.2).

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

7.3. *Oznaczanie*

Patrz: metoda 9.4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiaru przy długości fali 240,7 nm.

8. **Wyrażanie wyników**

Patrz: metoda 9.4 (8).

Zawartość procentowa kobaltu w nawozie jest równa:

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

lub jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

Co = zawartość kobaltu w nawozie, wyrażona w procentach;

x_s = stężenie roztworu badanego (6.2), μg/ml;

x_b = stężenie roztworu próby ślepej (7.1), μg/ml;

V = objętość ekstraktu otrzymanego metodą 9.1 lub 9.2, ml;

D = współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu wykonanemu w 6.2;

M = masa badanej próbki pobranej zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2, g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3) … (ai) i (a) są porcjami ekstraktu, a (v1), (v2), (v3) … (vi) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się następująco:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times \ldots \times \ldots \times (vi/ai) \times (100/a)$$

▼B

Metoda 9.7

Oznaczanie miedzi w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda opisuje sposób wykonania oznaczania miedzi w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których w załączniku I E do niniejszego Rozporządzenia wymagane jest deklarowanie zawartości całkowitej i/lub rozpuszczalnej w wodzie miedzi.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

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

Patrz: metoda 9.4 (4.1).

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

Patrz: metoda 9.4 (4.2).

4.3. Nadtlenek wodoru, roztwór (30 % H_2O_2, d_{20} = 1,11 g/ml), niezawierający mikroskładników pokarmowych

4.4. *Roztwory wzorcowe miedzi*

4.4.1. Roztwór podstawowy miedzi (1 000 μg/ml)

W zlewce o pojemności 250 ml, odważyć 1 g miedzi z dokładnością do 0,1mg, dodać 25 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1), 5 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.3) i ogrzewać na płytce grzejnej, aż miedź całkowicie się rozpuści. Przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.4.2. Roztwór roboczy miedzi (100 μg/ml)

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

5. **Aparatura**

Spektrometr absorpcji atomowej – patrz: metoda 9.4 (5). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystycznego dla miedzi (324,8 nm).

6. **Przygotowanie roztworu do analizy**

6.1. *Roztwór ekstraktu miedzi*

Patrz: metody 9.1 i/lub 9.2 i, jeśli to konieczne, 9.3.

6.2. *Przygotowanie roztworu badanego*

Patrz: metoda 9.4 (6.2).

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

Patrz: metoda 9.4 (7.1).

7.2. *Przygotowanie roztworów wzorcowych*

Patrz: metoda 9.4 (7.2).

Do serii kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2). Jeśli to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego do

▼B

takiego, aby było jak najbliższe stężeniu roztworu badanego (6.2). Dopełnić do 100 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i dokładnie wymieszać. Tak otrzymane roztwory zawierają odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 µg/ml miedzi.

7.3. *Oznaczanie*

Patrz: metoda 9.4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiaru przy długości fali 324,8 nm.

8. **Wyrażanie wyników**

Patrz: metoda 9.4 (8).

Zawartość procentowa miedzi w nawozie jest równa:

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

lub jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

Cu = zawartość miedzi w nawozie, wyrażona w procentach;

x_s = stężenie roztworu badanego (6.2), µg/ml;

x_b = stężenie roztworu próby ślepej (7.1), µg/ml;

V = objętość ekstraktu otrzymanego metodą 9.1 lub 9.2, ml;

D = współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu wykonanemu w 6.2;

M = masa badanej próbki pobranej zgodnie z metodą 9.1 lub 9.2, g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3)… (ai) i (a) są porcjami ekstraktu, a (v1), (v2), (v3) … (vi) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się następująco:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times \ldots \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Metoda 9.8

Oznaczanie żelaza w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda opisuje sposób wykonania oznaczania żelaza w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia wymagane jest deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie żelaza.

3. **Zasada**

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów, zawartość żelaza oznacza się metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

4. **Odczynniki**

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

Patrz: metoda 9.4 (4.1).

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

Patrz: metoda 9.4 (4.2).

▼B

4.3. Nadtlenek wodoru, roztwór (30 % H_2O_2, d_{20} = 1,11 g/ml), niezawierający mikroskładników pokarmowych

4.4. *Roztwory soli lantanu (10 g La w 1 l)*

Patrz: metoda 9.4 (4.3).

4.5. *Roztwory wzorcowe żelaza*

4.5.1. Roztwór podstawowy żelaza (1 000 μg/l)

W zlewce o pojemności 500 ml umieścić, 1 g drutu żelaznego odważonego, z dokładnością do 0,1 mg, dodać 200 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1) i 15 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.3). Ogrzewać na płytce grzejnej, aż żelazo całkowicie się rozpuści. Po schłodzeniu przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.5.2. Roztwór roboczy żelaza (100 μg/ml)

Umieścić 20 ml roztworu podstawowego (4.5.1) w kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i dokładnie wymieszać.

5. **Aparatura**

Spektrometr absorpcji atomowej: patrz: metoda 9.4 (5). Aparat powinien być wyposażony w źródło promienio-wania charakterystycznego dla żelaza (248,3 nm).

6. **Przygotowanie roztworu do analizy**

6.1. *Roztwór ekstraktu żelaza*

Patrz: metody 9.1 i/lub 9.2 i, jeśli to konieczne, 9.3.

6.2. *Przygotowanie roztworu badanego*

Patrz: metoda 9.4 (6.2). Roztwór badany powinien zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

Patrz: metoda 9.4 (7.1). Roztwór badany powinien zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu użytego w 6.2.

7.2. *Przygotowanie roztworów wzorcowych*

Patrz: metoda 9.4 (7.2).

Do serii kolb pomiarowych o pojemności 100 ml przenieść odpowiednio 0, 2, 4, 6, 8 i 10 ml roztworu roboczego (4.5.2). Jeśli to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego, tak aby było jak najbliższe stężeniu roztworu badanego. Dodać 10 ml roztworu soli lantanu użytego w 6.2. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i dokładnie wymieszać. Tak otrzymane roztwory zawierają odpowiednio: 0, 2, 4, 6, 8 i 10 μg/ml żelaza.

7.3. *Oznaczanie*

Patrz: metoda 9.4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiaru przy długości fali 248,3 nm.

8. **Wyrażanie wyników**

Patrz: metoda 9.4 (8).

Zawartość procentowa żelaza w nawozie jest równa:

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

lub jeśli zastosowano Metodę 9.3,:

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

▼B

gdzie:

Fe = zawartość żelaza w nawozie, wyrażona w procentach;

x_s = stężenie roztworu badanego (6.2), μg/ml;

x_b = stężenie w μg/ml roztworu próby ślepej (7.1), μg/ml;

V = objętość ekstraktu otrzymanego Metodą 9.1 lub 9.2, ml;

D = współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu wykonanemu w 6.2;

M = masa badanej próbki pobranej zgodnie z Metodą 9.1 lub 9.2, g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3)… (ai) i (a) są porcjami ekstraktu, a (v1), (v2), (v3) … (vi) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się następująco:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times \ldots \times \ldots \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Metoda 9.9

Oznaczanie manganu w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda opisuje sposób wykonania oznaczania manganu w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia wymagane jest deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie manganu.

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

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

Patrz: metoda 9.4 (4.1).

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

Patrz: metoda 9.4 (4.2).

4.3. *Roztwory soli lantanu (10 g La w 1l)*

Patrz: metoda 9.4 (4.3).

4.4. *Roztwory wzorcowe manganu*

4.4.1. Roztwór podstawowy manganu (1 000 μg/ml)

W zlewce o pojemności 250 ml umieścić 1 g manganu, odważony z dokładnością do 0,1 mg, dodać 25 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Ogrzewać na płytce grzejnej, aż mangan całkowicie się rozpuści. Po ochłodzeniu przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.4.2. Roztwór roboczy manganu (100 μg /ml)

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

▼B

5. **Aparatura**

Spektrometr absorpcji atomowej: patrz: metoda 9.4 (5). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystycznego dla manganu (279,6 nm).

6. **Przygotowanie roztworu do analizy**

6.1. *Roztwór ekstraktu manganu*

Patrz: metody 9.1 i/lub 9.2 i, jeśli to konieczne, 9.3.

6.2. *Przygotowanie roztworu badanego*

Patrz: metoda 9.4 (6.2). Roztwór badany powinien zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu (4.3).

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

Patrz: metoda 9.4 (7.1). Roztwór badany powinien zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu użytego w 6.2.

7.2. *Przygotowanie roztworów wzorcowych*

Patrz: metoda 9.4 (7.2).

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

7.3. *Oznaczanie*

Patrz: metoda 9.4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiarów przy długości fali 279,6 nm.

8. **Wyrażanie wyników**

Patrz: metoda 9.4 (8).

Zawartość procentowa manganu w nawozie jest równa:

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

lub jeśli zastosowano Metodę 9.3:

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

gdzie:

Mn = zawartość manganu w nawozie, wyrażona w procentach;

x_s = stężenie roztworu badanego (6.2), μg/ml;

x_b = stężenie roztworu próby ślepej (7.1), μg/ml;

V = objętość ekstraktu otrzymanego Metodą 9.1 lub 9.2, ml;

D = współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu wykonanemu w 6.2;

M = masa badanej próbki pobranej zgodnie z Metodą 9.1 lub 9.2, g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3) … (ai) i (a) są porcjami ekstraktu, a (v1), (v2), (v3)… (v_i) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się następująco:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times \ldots \times \ldots \times (vi/ai) \times (100/a)$$

▼B

Metoda 9.10

Oznaczanie molibdenu w ekstraktach nawozowych metodą spektrofotometryczną z tiocyjanianem amonu

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda opisuje sposób oznaczania molibdenu w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Metodę stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i 9.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia jest wymagane deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie molibdenu.

3. **Zasada metody**

Molibden (V) w środowisku kwaśnym tworzy z jonami SCN związek kompleksowy o wzorze $[MoO(SCN)_5]$.

Kompleks ten jest ekstrahowany octanem n-butylu, przy czym jony przeszkadzające, np. żelaza, pozostają w fazie wodnej. Absorbancję żółtopomarańczowego ekstraktu mierzy się przy długości fali 470 nm.

4. **Odczynniki**

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

Patrz: metoda 9.4 (4.1).

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

Odważyć 275 mg siarczanu miedzi ($CuSO_4.5H_2O$) z dokładnością do 0,1 mg i rozpuścić w 250 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1) w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.3. *Roztwór kwasu askorbinowego (50 g/l)*

Rozpuścić 50 g kwasu askorbinowego ($C_6H_8O_6$) w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą, dokładnie wymieszać. Przygotowany roztwór przechowywać w lodówce.

4.4. Octan n-butylu

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

Rozpuścić 15,224 g tiocyjanianu amonu NH_4SCN w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić do kreski wodą; dokładnie wymieszać. Przygotowany roztwór przechowywać w butelce z ciemnego szkła.

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

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

W kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuścić 5 g chlorku cynawego ($SnCl_2.2H_2O$) w 35 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Dodać 10 ml roztworu miedzi (4.2). Dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.7. *Roztwory wzorcowe molibdenu*

4.7.1. Roztwór podstawowy molibdenu (500 μg/ml)

0,920 g molibdenianu amonu $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$ odważonego z dokładnością do 0,1 mg rozpuścić w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml, w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Dopełnić do kreski tym samym roztworem i dokładnie wymieszać.

▼B

4.7.2. Roztwór pośredni molibdenu (25 μg/ml)

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

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

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

5. **Aparatura**

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

5.2. Rozdzielacze o pojemności 200 lub 250 ml.

6. **Przygotowanie roztworu do analizy**

6.1. *Roztwór ekstraktu molibdenu*

Patrz: metody 9.1 i/lub 9.2 i, jeśli to konieczne 9.3.

6.2. *Przygotowanie roztworu do analizy*

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

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

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

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

7.2. *Przygotowanie serii roztworów wzorcowych*

Przygotować serię co najmniej sześciu roztworów wzorcowych o wzrastającym stężeniu.

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

7.3. *Wytworzenie i ekstrakcja kompleksu*

Do każdego z rozdzielaczy zawierających roztwory przygotowane wg 6.2., 7.1. i 7.2. dodać w następującej kolejności:

— 10 ml roztworu miedzi (4.2),

— 20 ml roztworu kwasu askorbinowego (4.3.),

dokładnie wymieszać i odczekać 2–3 min.;

— 10 ml octanu n-butylu (4.4.), używając pipety jednomiarowej,

— 20 ml roztworu tiocyjanianu (4.5.).

Zawartość rozdzielaczy wytrząsać przez 1 min, aby wyekstrahować kompleks w warstwie organicznej; pozostawić do rozdzielenia warstw. Po rozdzieleniu się dwóch warstw odciągnąć całą warstwę wodną i odrzucić ją; następnie przemyć warstwę organiczną:

— 10 ml roztworu chlorku cynawego (4.6).

Ponownie wytrząsać przez 1 min. Pozostawić do rozdzielenia warstw i odciągnąć całą warstwę wodną. Warstwę organiczną przesączyć przez sączek do kuwety.

▼B

7.4 *Oznaczanie*

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

8. **Wyrażanie wyników**

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

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

Zawartość procentową molibdenu w nawozie obliczyć ze wzorów:

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

lub jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

a = objętość porcji roztworu pobrana do oznaczania z ostatniego rozcieńczenia roztworu (6.2.), ml;

x_s = zawartość molibdenu (Mo) w roztworze badanym (6.2.), μg;

x_b = zawartość molibdenu (Mo) w roztworze próby ślepej (7.1.), którego objętość odpowiada objętości (a) porcji roztworu badanego (6.2.), μg;

V = objętość ekstraktu otrzymanego Metodą 9.1 lub 9.2, ml;

D = współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu wykonanemu w 6.2;

M = masa badanej próbki pobranej zgodnie z Metodą 9.1 lub 9.2, g.

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

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2)$$

Metoda 9.11

Oznaczanie cynku w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda opisuje sposób wykonania oznaczania cynku w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres zastosowania**

Niniejszy sposób wykonania oznaczania stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 9.1 i/lub 9.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia wymagane jest deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie cynku.

3. **Zasada**

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów zawartość cynku oznacza się metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

▼B

4. **Odczynniki**

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

Patrz: metoda 9.4 (4.1).

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

Patrz: metoda 9.4 (4.2).

4.3. *Roztwory soli lantanu (10 g La w 1 l)*

Patrz: metoda 9.4 (4.3).

4.4. *Roztwory wzorcowe cynku*

4.4.1. Roztwór podstawowy cynku (1 000 μg/ml)

W kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml rozpuścić 1 g sproszkowanego cynku lub płatków cynkowych, odważonych z dokładnością do 0,1 mg, w 25 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Po całkowitym rozpuszczeniu, dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.4.2. Roztwór roboczy cynku (100 μg/ml)

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

5. **Aparatura**

Spektrometr absorpcji atomowej, patrz: metoda 9.4 (5). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystycznego dla cynku (213,8 nm), spektrometr powinien umożliwiać przeprowadzenie korekcji tła.

6. **Przygotowanie roztworu do analizy**

6.1. *Roztwór ekstraktu cynku*

Patrz: metody 9.1 i/lub 9.2 i, jeśli to konieczne, 9.3.

6.2. *Przygotowanie roztworu badanego*

Patrz: metoda 9.4 (6.2). Roztwór badany powinien zawierać 10 % objętościowych roztworu soli lantanu (4.3).

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

Patrz: metoda 9.4 (7.1). Roztwór badany powinien zawierać 10 % objętościowych roztworu soli lantanu użytego w 6.2.

7.2. *Przygotowanie roztworów wzorcowych*

Patrz: metoda 9.4 (7.2).

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

7.3. *Oznaczanie*

Patrz: metoda 9.4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiaru przy długości fali 213,8 nm.

8. **Wyrażanie wyników**

Patrz: metoda 9.4 (8).

▼B

Zawartość procentowa cynku w nawozie jest równa:

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

lub jeśli zastosowano metodę 9.3:

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

gdzie:

Zn = zawartości cynku w nawozie, wyrażona w procentach;

x_s = stężenie w roztworze badanym (6.2), μg/ml;

x_b = stężenie w roztworze próby ślepej (7.1), μg/ml;

V = objętość ekstraktu otrzymanego Metodą 9.1 lub 9.2, ml;

D = współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu wykonanemu w 6.2;

M = masa badanej próbki pobranej zgodnie z Metodą 9.1 lub 9.2, g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a1), (a2), (a3) … (ai) i (a) są porcjami ekstraktu, a (v1), (v2), (v3) … (vi) i (100) są objętościami w ml odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się następująco:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times \ldots \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Metody 10

Mikroskładniki pokarmowe o zawartości powyżej 10 %

Metoda 10.1

Ekstrakcja całkowitej zawartości mikroskładników pokarmowych

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda opisuje sposób wykonania ekstrakcji całkowitej zawartości następujących mikroskładników pokarmowych: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Celem jest przeprowadzenie minimalnej liczby ekstrakcji, wykorzystując tam, gdzie to możliwe, ten sam ekstrakt do określenia całkowitej zawartości każdego z wymienionych mikroskładników.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów WE zawartych w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia, zawierających jeden lub więcej następujących mikroskładników pokarmowych: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Stosuje się ją do każdego mikroskładnika, którego deklarowana zawartość wynosi powyżej 10 %.

3. **Zasada metody**

Rozpuszczanie badanej próbki we wrzącym rozcieńczonym roztworze kwasu chlorowodorowego.

Uwaga:

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

▼B

4. **Odczynniki**

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

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z 1 objętością wody.

4.2. Amoniak, roztwór stężony (NH_4OH, d_{20} = 0,9 g/ml)

5. **Aparatura**

5.1. Elektryczna płytka grzejna umożliwiająca regulację temperatury

5.2. Pehametr

Uwaga:

Gdy w ekstrakcie ma być oznaczana zawartość boru, nie należy stosować naczyń ze szkła borokrzemowego. Zalecane są naczynia laboratoryjne teflonowe lub kwarcowe, ponieważ metoda przewiduje gotowanie. Jeśli naczynia szklane były myte w detergentach zawierających borany, należy je dokładnie wypłukać.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Próbka do badań*

Odważyć 1–2 g badanego nawozu z dokładnością do 1 mg, w zależności od zadeklarowanej zawartości mikroskładnika w produkcie. Poniższą Tabelę należy stosować do określenia końcowego rozcieńczenia roztworu do badań, w którym stężenie oznaczanego pierwiastka mieści się w zakresie pomiarowym podanym dla każdej metody:

Deklarowana zawartość mikroskładnika w nawozie (%)	> 10 < 25	≥ 25
Masa próbki do badań (g)	2	1
Masa mikroskładnika w próbce (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Objętość ekstraktu V (ml)	500	500
Stężenie mikroskładnika w ekstrakcie (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Odważoną próbkę umieścić w zlewce o pojemności 250 ml.

7.2. *Przygotowanie roztworu badanej próbki*

Jeśli to konieczne, zwilżyć odważkę niewielką ilością wody, dodać ostrożnie niewielkimi porcjami rozcieńczony roztwór kwasu chlorowodorowego (4.1) po 10 ml na każdy gram nawozu, następnie 50 ml wody. Przykryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym i wymieszać. Zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia na płytce grzejnej i gotować przez 30 min. Pozostawić do ochłodzenia od czasu do czasu mieszając. Następnie przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml. Uzupełnić objętość wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Przesączyć przez suchy sączek do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesączu. Ekstrakt powinien być klarowny.

Zaleca się niezwłoczne przeprowadzenie oznaczań na porcjach klarownego przesączu; jeśli nie, naczynia powinny być zamknięte korkiem.

Uwaga:

W ekstraktach przeznaczonych do oznaczania zawartości boru uregulować pH do wartości 4–6 przy pomocy stężonego roztworu amoniaku (4.2.).

▼B

8. **Oznaczanie**

Oznaczanie każdego mikroskładnika pokarmowego należy przeprowadzić w odpowiedniej objętości roztworu do badań, zależnej od metody oznaczania pierwiastka.

Metod 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 i 10.10 nie można stosować do oznaczania mikroskładników pokarmowych znajdujących się w postaci schelatowanej lub w formie kompleksu. W tych przypadkach należy przed właściwym oznaczaniem usunąć związki organiczne, stosując metodę 10.3.

W przypadku oznaczania metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (metody 10.8 i 10.11), postępowanie takie nie jest konieczne.

Metoda 10.2

Ekstrakcja mikroskładników pokarmowych rozpuszczalnych w wodzie

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda opisuje sposób ekstrakcji następujących mikroskładników pokarmowych rozpuszczalnych w wodzie: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Celem jest przeprowadzenie jak najmniejszej liczby ekstrakcji, z wykorzystaniem tam, gdzie to możliwe, tego samego ekstraktu do określenia zawartości każdego z wymienionych wyżej mikroskładników.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów WE zawartych w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia, zawierających jeden lub więcej następujących mikroskładników pokarmowych: boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku. Odnosi się ona do każdego mikroskładnika, którego deklarowana zawartość wynosi powyżej 10 %.

3. **Zasada**

Ekstrakcja mikroskładników pokarmowych przez wytrząsanie nawozu w wodzie o temperaturze 20 ± 2 °C.

Uwaga:

Ekstrakcja ta jest procesem empirycznym i może, ale nie musi, być ilościowa.

4. **Odczynniki**

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

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} = 1,18 g/ml) z 1 objętością wody.

5. **Aparatura**

5.1. Aparat rotacyjny o częstotliwości 35–40 obrotów na minutę

Uwaga:

Gdy w ekstrakcie ma być oznaczana zawartość boru, nie należy stosować naczyń ze szkła borokrzemowego. Przy tej ekstrakcji zalecane są naczynia laboratoryjne teflonowe lub kwarcowe. Jeśli naczynia szklane były myte w detergentach zawierających borany, należy je dokładnie wypłukać.

6. **Przygotowanie próbki**

Patrz: metoda 1.

7. **Sposób postępowania**

7.1 *Próbka do badań*

Odważyć od 1 do 2 g badanego nawozu z dokładnością do 1 mg, w zależności od zadeklarowanej zawartości mikroskładnika. Poniższą tabelę należy stosować do określenia końcowego stężenia roztworu do

▼B

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

Deklarowana zawartość mikroskładnika w nawozie (%)	> 10 < 25	≥ 25
Masa próbki do badań (g)	2	1
Masa mikroskładnika w próbce (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Objętość ekstraktu V (ml)	500	500
Stężenie mikroskładnika w ekstrakcie (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Odważoną próbkę umieścić w kolbie o pojemności 500 ml.

7.2 *Przygotowanie ekstraktu*

Do kolby z próbką dodać około 400 ml wody.

Kolbę dobrze zamknąć korkiem i mocno wstrząsnąć ręcznie, by zdyspergować próbkę. Następnie umieścić w aparacie rotacyjnym i wytrząsać przez 30 min.

Dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

7.3 *Przygotowanie roztworu do badań*

Otrzymany ekstrakt przesączyć niezwłocznie do czystej, suchej kolby. Zamknąć korkiem. Oznaczanie przeprowadzić natychmiast po przesączeniu.

Uwaga:

Jeśli przesącz stopniowo mętnieje, należy przeprowadzić ponowną ekstrakcję zgodnie z 7.1 i 7.2, stosując kolbę objętości V_e. Otrzymany ekstrakt przesączyć do kolby pomiarowej objętości W, którą uprzednio wysuszono i do której wprowadzono 5 ml rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1). Przerwać sączenie w momencie, gdy poziom cieczy dojdzie do kreski. Zawartość kolby dokładnie wymieszać.

W tym przypadku objętość V obliczyć ze wzoru:

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

Rozcieńczenia przy wyrażaniu wyników zależą od wartości V.

8. **Oznaczanie**

Oznaczanie każdego mikroskładnika przeprowadzić w odpowiedniej objętości roztworu do badań zależnej od Metody oznaczania danego pierwiastka.

Metod 10.5, 10.6, 10.7, 10.9 i 10.10 nie można stosować do oznaczania mikroskładników pokarmowych znajdujących się w postaci schelatowanej lub w formie kompleksu. W tych przypadkach należy przed właściwym oznaczeniem usunąć związki organiczne, stosując Metodę 10.3.

W przypadku oznaczań metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (Metody10.8 i 10.11), postępowanie takie może nie być konieczne.

Metoda 10.3

Usuwanie związków organicznych z ekstraktów nawozowych

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda określa sposób usuwania związków organicznych ekstraktów nawozowych.

▼B

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych według Metod 10.1 i 10.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia jest wymagane deklarowanie całkowitej i/lub rozpuszczalnej w wodzie zawartości mikroskładnika.

Uwaga:

Obecność niewielkich ilości substancji organicznych zwykle nie wpływa na oznaczanie przeprowadzane metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

3. **Zasada**

Związki organiczne zawarte w porcji ekstraktu do oznaczania utlenia się przy pomocy nadtlenku wodoru.

4. **Odczynniki**

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

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

4.2. Nadtlenek wodoru (H_2O_2), roztwór 30 %, (d_{20} =1,11 g/ml) niezawierający mikroskładników pokarmowych.

5. **Aparatura**

Elektryczna płytka grzejna z regulacją temperatury.

6. **Sposób postępowania**

Pobrać 25 ml ekstraktu uzyskanego metodą 10.1 lub 10.2 i umieścić w zlewce o pojemności 100 ml. W przypadku metody 10.2, dodać 5 ml roztworu kwasu chlorowodorowego (4.1). Następnie dodać 5 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.2). Przykryć szkiełkiem zegarkowym i zostawić w temperaturze pokojowej na około 1 godz. Następnie roztwór stopniowo doprowadzić do wrzenia i gotować przez 30 min. Jeśli to konieczne, po ochłodzeniu dodać kolejne 5 ml nadtlenku wodoru. Ponownie zagotować w celu usunięcia nadmiaru nadtlenku wodoru. Zostawić zawartość zlewki do ochłodzenia i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml i uzupełnić do kreski. Jeśli to konieczne, przesączyć.

To rozcieńczenie należy uwzględnić przy pobieraniu porcji roztworu do oznaczania i obliczaniu procentowej zawartości mikroskładnika w nawozie.

Metoda 10.4

Oznaczanie mikroskładników pokarmowych w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (procedura ogólna)

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument opisuje procedurę ogólną oznaczania zawartości żelaza i cynku w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych wg metod 10.1 i 10.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia jest wymagane deklarowanie zawartości całkowitego i/lub rozpuszczalnego w wodzie żelaza i cynku.

Dostosowanie tej procedury do różnych mikroskładników pokarmowych jest podane szczegółowo w metodach określonych specjalnie dla każdego mikroskładnika.

Uwaga:

W większości przypadków obecność niewielkich ilości substancji organicznych nie ma wpływu na oznaczanie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

▼B

3. **Zasada**

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

4. **Odczynniki**

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

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20}=1,18 g/ml) z jedną objętością wody.

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

Zmieszać jedną objętość kwasu solnego (d_{20}=1,18 g/ml) z 20 objętościami wody.

4.3. *Roztwory soie lantanu, (10 g La w 1 l)*

Odczynnik ten jest stosowany do oznaczań żelaza i cynku. Można go przygotować następującymi sposobami:

a) z tlenku lantanu rozpuszczonego w kwasie chlorowodorowym (4.1).Umieścić w kolbie pomiarowej o pojemności 1 litra, 11,73 g tlenku lantanu (La_2O_3) dodać 150 ml wody i 120 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Zostawić do rozpuszczenia, a następnie uzupełnić do 1 l wodą i dokładnie wymieszać. To jest roztwór lantanu w kwasie chlorowodorowym o stężeniu około 0,5 mol/l.

b) z roztworów chlorku, siarczanu lub azotanu lantanu. Rozpuścić 26,7 g siedmiowodnego chlorku lantanu ($LaCl_3.7H_2O$) lub 31,2 g sześciowodnego azotanu lantanu ($La(NO_3)_3.6H_2O$) lub 26,2 g dziewięciowodnego siarczanu lantanu ($La_2(SO_4)_3.9H_2O$) w 150 ml wody, następnie dodać 85 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Zostawić do rozpuszczenia, a następnie uzupełnić wodą do 1 l. Dokładnie wymieszać. To jest roztwór lantanu w kwasie chlorowodorowym o stężeniu około 0,5 mol/l.

4.4. *Roztwory wzorcowe*

Patrz: poszczególne metody oznaczania każdego mikroskładnika pokarmowego.

5. **Aparatura**

Spektrometr absorpcji atomowej wyposażony w źródło emitujące promieniowanie charakterystyczne dla mikroskładnika pokarmowego, który ma być oznaczany.

Analityk powinien postępować zgodnie z instrukcją producenta i powinien być zaznajomiony z aparatem. Aparat powinien być zaopatrzony w korekcję tła, aby można ją było stosować, jeśli zajdzie taka potrzeba (np. Zn). Stosowane gazy to powietrze i acetylen.

6. **Przygotowanie roztworu do badań**

6.1. *Przygotowanie roztworów ekstraktów zawierających oznaczane mikroskładniki pokarmowe*

Patrz: metoda 10.1 i/lub 10.2 i, jeśli to konieczne 10.3.

6.2. *Obróbka roztworu badanego*

Rozcieńczyć porcję ekstraktu otrzymanego metodą 10.1, 10.2 lub 10.3 wodą i/lub kwasem chlorowodorowym (4.1) lub (4.2), tak aby uzyskać w końcowym roztworze do oznaczania stężenie mikroskładnika odpowiednie dla zastosowanego zakresu kalibracyjnego (7.2) i stężenie kwasu chlorowodorowego co najmniej 0,5 mol/l i nie wyższe niż 2,5 mol/l. Operacja ta może wymagać jednego lub kilku kolejnych rozcieńczeń.

▼B

Końcowy roztwór należy otrzymać, umieszczając porcję rozcieńczonego ekstraktu w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Objętość porcji wyniesie (a) ml. Dodać 10 ml roztworu soli lantanu (4.3). Uzupełnić objętość roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i dokładnie wymieszać. D jest współczynnikiem rozcieńczenia.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

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

7.2. *Przygotowanie roztworów wzorcowych*

Z roboczego roztworu wzorcowego otrzymanego metodą podaną dla każdego mikroskładnika przygotować w kolbach pomiarowych pojemności 100 ml serię co najmniej pięciu roztworów wzorcowych o rosnącym stężeniu w optymalnym zakresie pomiarowym spektrometru. Jeśli to konieczne, należy doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego do takiego, aby było jak najbardziej zbliżone do stężenia rozcieńczonego roztworu do badań (6.2). Przy oznaczaniu żelaza lub cynku dodać 10 ml tego samego roztworu soli lantanu (4.3) jaki zastosowano w (6.2). Uzupełnić objętość do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i dokładnie wymieszać.

7.3. *Oznaczanie*

Przygotować spektrometr (5) do oznaczania, nastawić na długość fali podaną w metodzie dla mikroskładnika pokarmowego, który będzie oznaczany.

Zasysać kolejno: roztwory wzorcowe (7.2), roztwór badany (6.2) i roztwór próby ślepej (7.1), za każdym razem zapisując wynik i przepłukując aparat wodą destylowaną między poszczególnymi zassaniami.

Wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych wartości absorbancji odczytane ze spektrometru dla każdego roztworu wzorcowego (7.2), a na osi odciętych odpowiadające im stężenia mikroskładnika, wyrażone w μg/ml.

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

8. **Wyrażenie wyników**

Zawartość procentową mikroskładnika pokarmowego (E) w nawozie obliczyć ze wzoru:

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

lub jeśli zastosowano metodę 10.3:

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

gdzie:

E – zawartość mikroskładnika w nawozie, wyrażona w procentach;

x_s – stężenie mikroskładnika w roztworze badanym (6.2.), μg/ml;

x_b – stężenie mikroskładnika w roztworze próby ślepej (7.1), μg/ml;

V – objętość ekstraktu, otrzymana wg metod 10.1 lub 10.2, ml;

D – współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu wykonanemu w 6.2;

M – masa badanej próbki, pobrana zgodnie z metodą 10.1 lub 10.2, w g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D:

jeśli (a_1), (a_2), (a_3)… (a_i) i (a) są kolejnymi porcjami, natomiast (v_1), (v_2), (v_3) … (v_i) i (100) są objętościami w ml, odpowiadającymi ich

▼B

odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D wyraża się wzorem:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times . \times . \times . \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Metoda 10.5

Oznaczanie zawartości boru w ekstraktach nawozowych metodą miareczkową

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda określa sposób wykonania oznaczenia zawartości boru w ekstraktach nawozowych

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych metodami 10.1 lub 10.2, dla których deklaracja odnośnie zawartości ogólnego i/lub rozpuszczalnego boru wymagana jest w załączniku 1 E do niniejszego rozporządzenia.

3. **Zasada metody**

Kompleks mannitoborowy tworzy się według następującej reakcji boranu z mannitem:

$$C_6H_8(OH)_6 + H_3BO_3C_6H_{15}O_8B + H_2O$$

Kompleks miareczkuje się roztworem wodorotlenku sodu do wartości pH = 6,3.

4. **Odczynniki**

4.1. *Czerwień metylowa, roztwór wskaźnika:*

Rozpuścić 0,1 g czerwieni metylowej ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) w 50 ml etanolu (95 % w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml). Dopełnić do 100 ml wodą. Dokładnie wymieszać.

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

Zmieszać 1 objętość kwasu chlorowodorowego HCl (d_{20}=1,18 g/ml) z 20 objętościami wody.

4.3. *Wodorotlenek sodu, roztwór mianowany o stężeniu około 0,5 mol/l*

Roztwór niezawierający dwutlenku węgla. Rozpuścić 20 g wodorotlenku sodu (NaOH) w postaci pastylek w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l zawierającej około 800 ml przegotowanej wody. Po ochłodzeniu roztworu dopełnić przegotowaną wodą do objętości 1 000 ml i dokładnie wymieszać.

4.4. *Wodorotlenek sodu, roztwór mianowany o stężeniu około 0,025 mol/l*

Roztwór nie powinien zawierać dwutlenku węgla. Rozcieńczyć roztwór wodorotlenku sodu (4.3) o stężeniu 0,5 mol/l przegotowaną wodą w stosunku 1:20 i dokładnie wymieszać. Ustalić miano roztworu w przeliczeniu na bor (B) wg (9).

4.5. *Roztwór wzorcowy boru (100 μg/ml B)*

Rozpuścić w wodzie 0,5719 g kwasu borowego (H_3BO_3), odważonego z dokładnością do 0,1 mg, w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Przenieść do butelki z tworzywa sztucznego i przechowywać w lodówce.

4.6. D-mannit (C_6 H_{14} O_6), sproszkowany

4.7. Chlorek sodu (NaCl)

5. **Aparatura**

5.1. Pehametr z elektrodą szklaną

5.2. Mieszadło magnetyczne

▼B

5.3. Zlewka o pojemności 400 ml z pałeczką teflonową

6. **Przygotowanie roztworu do badań**

6.1. *Przygotowanie roztworu boru*

Patrz: metody 10.1, 10.2 i, jeśli to konieczne 10.3

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Wykonanie oznaczenia*

W zlewce (5.3) o pojemności 400 ml umieścić porcję (a) ekstraktu (6.1), zawierającą od 2 do 4 mg B. Dodać 150 ml wody.

Dodać kilka kropel roztworu czerwieni metylowej (4.1).

W przypadku ekstrakcji metodą 10. 2, roztwór należy zakwasić, dodając kwas chlorowodorowy o stężeniu 0,5 mol/l (4.2), do chwili zmiany barwy wskaźnika, następnie dodać jeszcze 0,5 ml kwasu chlorowodorowego (4.2).

Po dodaniu 3 g chlorku sodu (4.7) roztwór doprowadzić do wrzenia i odpędzić dwutlenek węgla. Zostawić do ochłodzenia. Umieścić zlewkę na mieszadle magnetycznym (5.2) i zanurzyć elektrody uprzednio skalibrowanego pehametru (5.1).

Doprowadzić pH do wartości 6,3 najpierw za pomocą roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5 mol/l (4.3), a następnie o stężeniu 0,025 mol/l (4.4).

Dodać 20 g D-mannitu (4.6), całkowicie rozpuścić i dokładnie wymieszać. Miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu 0,025 mol/l (4.4.) do wartości pH = 6,3 (nie zmieniającej się przez co najmniej 1 min). Zużytą do miareczkowania objętość wodorotlenku sodu oznaczyć (x_1).

8. **Roztwór próby ślepej**

Przygotować roztwór próby ślepej, powtarzając całą procedurę od etapu ekstrakcji, pomijając jedynie dodatek próbki badanego nawozu. Zużytą do miareczkowania objętość wodorotlenku sodu oznaczyć (x_o).

9. **Miano roztworu wodorotlenku sodu (4.4) w przeliczeniu na bor (B)**

Przenieść pipetą 20 ml (2,0 mg B) roztworu wzorcowego (4.5) do zlewki o pojemności 400 ml i dodać kilka kropli roztworu czerwieni metylowej (4.1), następnie dodać 3 g chlorku sodu (4.7) oraz roztworu kwasu chlorowodorowego (4.2), do zmiany barwy roztworu (4.1),

Dopełnić wodą do około 150 ml i stopniowo doprowadzić do wrzenia, aby usunąć dwutlenek węgla. Zostawić do schłodzenia. Umieścić zlewkę na mieszadle magnetycznym (5.2) i włożyć elektrody uprzednio skalibrowanego pehametru (5.1). Doprowadzić pH roztworu dokładnie do wartości 6,3 za pomocą roztworu wodorotlenku sodu najpierw o stężeniu 0,5 mol/l (4.3), a następnie o stężeniu 0,025 mol/l (4.4).

Dodać 20 g D-mannitu (4.6), całkowicie rozpuścić i dokładnie wymieszać. Miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,025 mol/l (4.4) do pH = 6,3 (nie zmieniającego się przez co najmniej 1 min). Zużytą do miareczkowania objętość wodorotlenku sodu oznaczyć (V_1).

Przygotować roztwór próby ślepej w ten sam sposób, zastępując roztwór wzorcowy 20 ml wody. Zużytą do miareczkowania objętość wodorotlenku sodu oznaczyć (V_o).

Miano roztworu wodorotlenku sodu (4.4) w przeliczeniu na bor w mg/ml obliczyć ze wzoru:

$$F\ (\text{in mg/ml}) = 2/(V_1 - V_0)$$

1 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu ściśle 0,025 mol/l odpowiada 0,27025 mg B.

▼B

10. **Wyrażanie wyników**

Zawartość procentową boru w nawozie wyliczyć ze wzoru:

$$B\ (\%) = \frac{(X_1 - X_0) \times F \times V}{10 \times a \times M}$$

gdzie:

B % – zawartość boru w nawozie, wyrażona w procentach;

x_1 – objętość roztworu wodorotlenku sodu (4.4.) o stężeniu 0,025 mol/l zużyta do miareczkowania badanej próbki, ml;

x_o – objętość roztworu wodorotlenku sodu (4.4.) o stężeniu 0,025 mol/l zużyta do miareczkowania próby ślepej, ml;

F – miano roztworu wodorotlenku sodu (4.4.) o stężeniu 0,025 mol/l w przeliczeniu na bor, mg/ml;

V – objętość ekstraktu otrzymanego metodą 10.1 lub 10.2, ml;

a – objętość ekstraktu 7.1 pobrana z roztworu ekstraktu (6.1.), ml;

M – masa badanej próbki pobranej zgodnie z metodą 10.1 lub 10.2, g.

Metoda 10.6

Oznaczenie kobaltu w ekstraktach nawozowych metodą grawimetryczną z użyciem 1-nitrozo-2-naftolu

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa sposób wykonania oznaczania zawartości kobaltu w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych metodą 10.1 lub 10.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia jest wymagane deklarowanie zawartości kobaltu.

3. **Zasada metody**

Kobalt zawarty w ekstrakcie przeprowadza się w jon kobaltu (III), który wytrąca się w środowisku kwasu octowego roztworem 1-nitrozo-2-naftolu. Po przesączeniu otrzymany czerwony osad przemywa się i suszy do stałej masy, a następnie waży jako $Co(C_{10}H_6ONO)_3.2H_2O$.

4. **Odczynniki**

4.1. Nadtlenek wodoru (H_2O_2), roztwór 30 % (d_{20}=1,11 g/ml)

4.2. *Wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniu około 2 mol/l*

Rozpuścić 8 g wodorotlenku sodu w postaci pastylek w 100 ml wody.

4.3. *Kwas chlorowodorowy, roztwór rozcieńczony o stężeniu około 6 mol/l*

Zmieszać jedną objętość kwasu chlorowodorowego (d_{20} =1,18 g/ml) z 1 objętością wody.

4.4 Kwas octowy (99,7 % CH_3COOH) (d_{20}=1,05 g/ml)

4.5. *Kwas octowy, rozcieńczony (1:2), tj. o stężeniu około 6 mol/l*

Zmieszać jedną objętość kwasu octowego (4.4) z 2 objętościami wody.

4.6. Roztwór 1-nitrozo-2-naftol. Rozpuścić 2 g 1-nitrozo-2-naftolu w 100 ml stężonego kwasu octowego (4.4). Do otrzymanego roztworu dodać 100 ml ciepłej wody, dokładnie wymieszać i natychmiast przesączyć.

▼B

5. **Aparatura**

5.1. Tygiel filtracyjny P 16/ISO 4793 o porowatości 4 i pojemności 30 ml lub 50 ml

5.2. Suszarka laboratoryjna umożliwiająca uzyskanie temperatury 130 (± 2) °C

6. **Przygotowanie roztworu do analizy**

6.1. *Przygotowanie ekstraktu kobaltu*

Patrz: metoda 10.1 lub 10.2.

6.2. *Przygotowanie roztworu do oznaczania*

W zlewce o pojemności 400 ml umieścić objętość ekstraktu zawierającą nie więcej niż 20 mg Co. Jeśli ekstrakt otrzymano metodą 10.2, zakwasić go pięcioma kroplami kwasu chlorowodorowego (4.3). Dodać około 10 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.1). Pozostawić roztwór na 15 min w celu utlenienia substancji organicznej, a następnie dopełnić wodą do około 100 ml. Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym, doprowadzić roztwór do wrzenia, gotować przez około 10 min i ochłodzić. Zalkalizować roztworem wodorotlenku sodu (4.2), dodając kropla po kropli dotąd, aż zacznie się wytrącać czarny wodorotlenek kobaltu.

7. **Sposób postępowania**

Dodać 10 ml kwasu octowego (4.4), uzupełnić roztwór wodą do około 200 ml i ogrzewać do wrzenia. Za pomocą biurety dodać kroplami 20 ml roztworu 1-nitrozo-2-naftolu (4.6), cały czas mieszając aż do skoagulowania osadu.

Przesączyć otrzymany osad przez uprzednio zważony tygiel filtracyjny (5.1.), tak aby go nie zapchać. Należy pamiętać o tym, aby ciecz znajdowała się nad osadem podczas całego pro-cesu sączenia.

Przemyć zlewkę rozcieńczonym roztworem kwasu octowego (4.5), aby usunąć cały osad, tym samym roztworem przemyć również osad w tyglu, a następnie przemyć go trzy razy gorącą wodą.

Tygiel z osadem wysuszyć w suszarce laboratoryjnej (5.2) w temperaturze 130 ± 2 °C do uzyskania stałej masy.

8. **Wyrażanie wyników**

1 mg osadu $Co(C_{10}H_6ONO)_3.2H_2O$ odpowiada 0,096381 mg Co.

Zawartość procentowa kobaltu (Co) w nawozie jest wyrażona wzorem:

$$Co\ (\%) = X \times 0,0096381 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

gdzie:

X – masa osadu, mg;

V – objętość ekstraktu otrzymanego metodą 10.1 lub 10.2), ml;

a – objętość ekstraktu pobrana do oznaczania z ostatniego rozcieńczenia, ml;

D – współczynnik rozcieńczenia ekstraktu;

M – masa badanej próbki, g.

Metoda 10.7

Oznaczanie zawartości miedzi w ekstraktach nawozowych metodą miareczkową

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa metodę oznaczania zawartości miedzi w ekstraktach nawozowych.

▼B

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych wg metody 10.1 lub 10.2, dla których w załączniku 1 E do niniejszego rozporządzenia jest wymagane deklarowanie zawartości miedzi.

3. **Zasada metody**

Jony miedziowe są redukowane w środowisku kwaśnym za pomocą jodku potasu.

$$2Cu^{++} + 4I^{-} \rightarrow 2CuI + I_2$$

Uwolniony w ten sposób jod miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu w obecności skrobi jako wskaźnika zgodnie z równaniem:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

4. **Odczynniki**

4.1. Kwas azotowy (HNO_3, d_{20}=1,40 g/ml)

4.2. Mocznik [$(NH_2)_2$ C = 0]

4.3. *Wodorofluorek amonu (NH_4HF_2), roztwór 10 % (m/v)*

Roztwór przechowywać w butelce z tworzywa sztucznego.

4.4. *Wodorotlenek amonu, roztwór rozcieńczony (1+1)*

Zmieszać 1 objętość wodorotlenku amonu (NH_4OH, d_{20} = 0,9 g/ml) z 1 objętością wody.

4.5. *Tiosiarczan sodu, roztwór mianowany*

7,812 g tiosiarczanu sodu ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l. Roztwór należy przygotować tak, aby 1 ml odpowiadał 2 mg Cu. W celu zwiększenia trwałości roztworu dodać kilka kropel chloroformu. Roztwór ten powinien być przechowywany w szklanej butelce z ciemnego szkła i chroniony przed światłem.

4.6. Jodek potasu (KJ)

4.7. *Tiocyjanian potasu (KSCN), roztwór 25 % (m/v)*

Roztwór przechowywać w kolbie z tworzywa sztucznego.

4.8. *Roztwór skrobi (około 0,5 %)*

2,5 g skrobi umieścić w zlewce o pojemności 600 ml. Dodać około 500 ml wody. Zagotować mieszając. Schłodzić do temperatury otoczenia. Tak przygotowany roztwór ma krótki okres przechowywania. Jego przechowywanie można przedłużyć, dodając około 10 mg jodku rtęci.

5. **Przygotowanie roztworu do oznaczania**

Przygotowanie roztworu miedzi

Patrz: metody 10.1 i 10.2

6. **Sposób postępowania**

6.1. *Przygotowanie roztworu do miareczkowania*

Porcję ekstraktu zawierającą nie mniej niż 20–40 mg Cu umieścić w kolbie Erlenmeyera o pojemności 500 ml.

Zawarty nadmiar tlenu usunąć przez gotowanie. Uzupełnić objętość wodą do około 100 ml. Dodać 5 ml kwasu azotowego (4.1), doprowadzić do wrzenia i gotować przez około 0,5 min.

Zdjąć kolbę Erlenmeyera z płytki grzejnej, dodać około 3 g mocznika (4.2) i ponownie gotować przez około 0,5 min.

Zdjąć kolbę z płytki grzejnej, dodać 200 ml zimnej wody i, jeśli to konieczne, ochłodzić zawartość kolby do temperatury otoczenia.

▼B

Stopniowo dodawać roztwór wodorotlenku amonu (4.4) do momentu, aż roztwór stanie się niebieski, i jeszcze dodatkowo 1 ml.

Następnie dodać 50 ml roztworu wodorofluorku amonu (4.3).

Doda ć 10 g jodku potasu (4.6) i wymieszać.

6.2. *Miareczkowanie roztworu*

Kolbę Erlenmeyera umieścić na mieszadle magnetycznym. Włączyć mieszadło na odpowiednią ilość obrotów.

Za pomocą biurety dodawać mianowany roztwór tiosiarczanu sodu (4.5) do chwili, aż brązowy kolor uwolnionego z roztworu jodu stanie się mniej intensywny.

Następnie dodać 10 ml roztworu skrobi (4.8.).

Kontynuować miareczkowanie roztworem tiosiarczanu sodu (4.5), do chwili gdy purpurowy kolor prawie zniknie.

Po czym dodać 20 ml roztworu tiocyjanianu potasu (4.7) i kontynuować miareczkowanie do całkowitego zaniku fioletowej barwy roztworu.

Zanotować objętość zużytego tiosiarczanu.

7. **Wyrażanie wyników**

1ml mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu (4.5) odpowiada 2 mg Cu.

Zawartość procentowa miedzi w nawozie jest wyrażona wzorem:

$$\text{Cu}\ (\%) = \text{X}\ \frac{\text{V}}{\text{a} \times \text{M} \times 5}$$

gdzie:

X – objętość zużytego roztworu tiosiarczanu sodu, ml;

V – objętość ekstraktu otrzymanego metodą 10.1 lub 10.2, ml;

a – objętość porcji roztworu wziętej do oznaczania, ml;

M – masa badanej próbki pobranej zgodnie z metodą 10.1 lub 10.2, g.

Metoda 10.8

Oznaczanie żelaza w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda określa sposób wykonania oznaczenia zawartości żelaza w ekstraktach nawozów.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 10.1 lub 10.2, dla których deklaracja odnośnie do zawartości ogólnego i/lub rozpuszczanego w wodzie żelaza jest wymagana w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia.

3. **Zasada metody**

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

4. **Odczynniki**

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

Patrz: metoda 10.4 (4.1).

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

Patrz: metoda 10.4 (4.2).

▼B

4.3. Nadtlenek wodoru, roztwór (30 % H_2O_2, d_{20}=1,11 g/ml) wolny od mikroskładników pokarmowych

4.4. *Roztwór soli lantanu, (10 g La w 1 l).*

Patrz: metoda 10.4 (4.3).

4.5. *Roztwór żelaza do kalibracji*

4.5.1. Roztwór podstawowy żelaza (1 000 μg/ml)

W zlewce o pojemności 500 ml umieścić l g czystego drutu żelaznego odważonego z dokładnością do 0,1 mg. Dodać 200 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1) i 15 ml roztworu nadtlenku wodoru (4.3). Ogrzewać na gorącej płycie, aż do całkowitego rozpuszczenia się żelaza. Po ostygnięciu przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 000 ml. Dopełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

4.5.2. Roboczy roztwór żelaza (100 μg/ml)

Umieścić 20 ml roztworu podstawowego żelaza (4.5.1) w kolbie pomiarowej o pojemności 200 ml. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i dokładnie wymieszać.

5. **Aparatura**

5.1. Spektrometr absorpcji atomowej: patrz: metoda 10.4 (5). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystycznego dla żelaza (248,3 nm).

6. **Przygotowanie roztworu do badań**

6.1. *Roztwór ekstraktu żelaza*

Patrz: metody 10.1 i /lub 10.2 i, jeśli to konieczne 10.3.

6.2. *Przygotowanie roztworu do badań*

Patrz: metoda 10.4 (6.2). Roztwór badany powinien zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu (4.4).

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu do próby ślepej*

Patrz: metoda 10.4 (7.1). Roztwór do ślepej próby musi zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu użytego w 6.2.

7.2. *Przygotowanie roztworów do kalibracji*

Patrz: metoda 10.4 (7.2).

Dla optymalnego zakresu oznaczenia od 0 do 10 μg/ml żelaza przenieść odpowiednio: 0, 2, 4, 6, 8 i 10 ml roztworu roboczego (4.5.2) do serii kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. Jeśli to konieczne, doprowadzić stężenie kwasu chlorowodorowego tak, aby było jak najbliższe stężeniu roztworu do badań. Dodać 10 ml roztworu soli lantanu użytego w 6.2. Dopełnić do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2.) i dokładnie wymieszać. Roztwory te zawierają odpowiednio 0, 2, 4, 6, 8 i 10 μg/ml żelaza.

7.3. *Oznaczanie*

Patrz: metoda 10. 4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiaru przy długości fali 248,3 nm.

8. **Wyrażanie wyników**

Patrz: metoda 10.4 (8).

Procentowa zawartość żelaza w nawozie wynosi:

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

▼B

lub jeśli stosuje się metodę 10.3:

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

gdzie:

Fe – zawartość żelaza w nawozie, wyrażona w procentach;

x_s – stężenie roztworu do badań (6.2), μg/ml;

x_b – stężenie roztworu do próby ślepej (7.1), μg/ml;

V – objętość ekstraktu otrzymanego zgodnie z metodą 10.1 lub 10.2, ml;

D – współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu przeprowadzonemu w 6.2;

M – masa badanej próbki, pobranej zgodnie z metodą 10.1 lub 10.2. g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D: jeśli (a_1), (a_2), (a_3)… (a_i) i (a) są kolejnymi porcjami, natomiast (v_1), (v_2), (v_3)… (v_i) i (100) są objętościami w ml, odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D będzie równy:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times .\times (vi/ai) \times (100/a)$$

Metoda 10.9

Oznaczanie manganu w ekstraktach nawozowych metodą miareczkową

1. **Dziedzina**

Niniejsza metoda określa sposób oznaczania manganu w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych metodami 10.1 i 10.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia jest wymagane deklarowanie zawartości manganu.

3. **Zasada**

Jeśli w ekstraktach obecne są jony chlorkowe, wówczas przed wykonaniem oznaczenia usuwa się je przez gotowanie z kwasem siarkowym. Mangan utleniany jest do jonów nadmanganianowych za pomocą bizmutanu sodu w środowisku kwasu azotowego.Utworzony nadmanganian jest redukowany nadmiarem siarczanu żelazawego. Nadmiar ten miareczkuje się roztworem nadmanganianu potasu.

4. **Odczynniki**

4.1. Kwas siarkowy (H_2SO_4), (d_{20}=1,84 g/ml).

4.2. *Kwas siarkowy, roztwór o stężeniu około 9 mol/l*

Ostrożnie zmieszać 1 objętość stężonego kwasu siarkowego (4.1) z 1 objętością wody.

4.3 *Kwas azotowy, roztwór o stężeniu 6 mol/l*

Zmieszać 3 objętości kwasu azotowego (HNO_3), (d_{20} = 1,40 g/ml) z 4 objętościami wody.

4.4. *Kwas azotowy, roztwór o stężeniu 0,3 mol/l*

Zmieszać 1 objętość kwasu azotowego o stężeniu 6 mol/l z 19 objętościami wody.

4.5. Bizmutan sodu ($NaBiO_3$) (85 %)

4.6. Ziemia okrzemkowa

▼B

4.7. Kwas ortofosforowy (H_3PO_4), roztwór o stężeniu 15 mol/l (d_{20}=1,71 g/ml)

4.8. *Siarczan żelazawy, roztwór o stężeniu 0,15 mol/l*

Rozpuścić w wodzie 41,6 g siarczanu żelazawego siedmiowodnego ($FeSO_4.7H_2O$) w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l.

Dodać 25 ml stężonego kwasu siarkowego (4.1) i 25 ml kwasu ortofosforowego (4.7). Dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

4.9. *Nadmanganian potasu, roztwór o stężeniu 0,020 mol/l*

Odważyć 3,160 g nadmanganianu potasu ($KMnO_4$) z dokładnością do 0,1 mg. Rozpuścić w wodzie w kolbie o pojemności 1 000 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

4.10. *Azotan srebra, roztwór o stężeniu 0,1 mol/l*

Rozpuścić w wodzie 1,7 g azotanu srebra ($AgNO_3$) i dopełnić do 100 ml.

5. **Aparatura**

5.1. Tygiel filtracyjny P 16/160 4 793 o porowatości 4 i o pojemności 50 ml, zamontowany na zlewce filtracyjnej o pojemności 500 ml.

5.2. Mieszadło magnetyczne

6. **Przygotowanie roztworu do oznaczania**

6.1. *Roztwór ekstraktu manganu*

Patrz: metody 10.1 i 10.2. Jeśli nie wiadomo, czy są obecne jony chlorkowe, należy przeprowadzić test na obecność chlorków jedną kroplą roztworu azotanu srebra (4.10).

6.2. W przypadku nieobecności jonów chlorkowych, porcję ekstraktu zawierającą od 10 do 20 mg manganu umieścić w wysokiej zlewce o pojemności 400 ml. Doprowadzić do objętości około 25 ml przez odparowanie lub przez dodanie wody. Dodać 2 ml stężonego kwasu siarkowego (4.1).

6.3. W przypadku obecności jonów chlorkowych należy usunąć jony chlorkowe w następujący sposób

Porcję ekstraktu, zawierającą od 10 do 20 mg manganu, umieścić w wysokiej zlewce o pojemności 400 ml. Dodać 5 ml kwasu siarkowego o stężeniu 9 mol/l (4.2). Pod wyciągiem laboratoryjnym doprowadzić do wrzenia na płytce grzejnej i gotować do wydzielenia się obfitych białych dymów. Ogrzewanie kontynuować do czasu, aż objętość zmniejszy się do około 2 ml (cienka warstwa syropowatej cieczy na dnie zlewki) i ochłodzić do temperatury otoczenia.

Ostrożnie dodać 25 ml wody i ponownie przeprowadzić test na obecność chlorków jedną kroplą roztworu azotanu srebra (4.10). Jeśli chlorki są nadal obecne, operację powtórzyć, dodając 5 ml roztworu kwasu siarkowego (4.2).

7. **Sposób postępowania**

Do zlewki o pojemności 400 ml zawierającej badany roztwór dodać 25 ml roztworu kwasu azotowego o stężeniu 6 mol/l (4.3) i 2,5 g bizmutanu sodu (4.5). Intensywnie mieszać przez trzy minuty na mieszadle magnetycznym (5.2).

Dodać 50 ml kwasu azotowego o stężeniu 0,3 mol/l (4.4) i ponownie zamieszać. Przesączyć pod próżnią przez tygiel (5.1), którego dno jest pokryte ziemią okrzemkową (4.6). Tygiel przemyć kilka razy roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,3 mol/l do uzyskania bezbarwnego przesączu.

Przenieść przesącz i roztwór z przemywania do zlewki o pojemności 500 ml. Wymieszać i dodać 25 ml roztworu siarczanu żelazawego o stężeniu 0,15 mol/l (4.8). Jeśli po dodaniu siarczanu żelazawego przesącz stanie się żółty, dodać 3 ml kwasu ortofosforowego o stężeniu 15 mol/l (4.7).

Używając biurety, odmiareczkować nadmiar siarczanu żelazawego mianowanym roztworem nadmanganianu potasu o stężeniu

▼B

0,02 mol/l (4.9) do pojawienia się różowej barwy nieznikającej w ciągu 1 min. W tych samych warunkach przeprowadzić oznaczenie ślepej próby.

Uwaga:

Utleniony roztwór nie może mieć kontaktu z gumą.

8. **Wyrażanie wyników**

1 ml roztworu nadmanganianu potasu o stężeniu 0,02 mol/l odpowiada 1,099 mg manganu (Mn).

Zawartość procentowa manganu w nawozie jest wyrażona wzorem: gdzie

$$\text{Mn}\ (\%)\ \text{gdzie}: (x_b - x_s) \times 0,1099 \times \frac{V}{a \times M}$$

gdzie:

x_b – objętość roztworu nadmanganianu zużytego do miareczkowania próby ślepej, ml;

x_s – objętość roztworu nadmanganianu zużytego do miareczkowania badanej próbki, ml;

V – objętość ekstraktu otrzymanego metodą 10.1 lub 10.2, ml;

a – objętość porcji ekstraktu pobrana do oznaczania, ml;

M – masa badanej próbki pobranej zgodnie z metodą 10.1 lub 10.2, g.

Metoda 10.10

Oznaczanie zawartości molibdenu w ekstraktach nawozowych metodą grawimetryczną z 8-hydroksychinoliną

1. **Dziedzina**

Niniejszy dokument określa metodę oznaczania molibdenu w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do ekstraktów nawozowych otrzymanych metodami 10.1 i 10.2, dla których w załączniku I E do niniejszego rozporządzenia jest wymagane deklarowanie zawartości molibdenu.

3. **Zasada**

Zawartość molibdenu określa się przez jego wytrącanie w określonych warunkach jako oksynian molibdenylu.

4. **Odczynniki**

4.1. *Kwas siarkowy (H_2SO_4), roztwór o stężeniu około 1 mol/l*

Ostrożnie wlać 55 ml kwasu siarkowego (H_2SO_4, d_{20} = 1,84 g /ml) do kolby pomiarowej o pojemności 1 l, zawierającej 800 ml wody i wymieszać. Po ochłodzeniu dopełnić wodą do 1 l. Wymieszać.

4.2. *Woda amoniakalna, roztwór rozcieńczony (1:3)*

Zmieszać 1 objętość wody amoniakalnej (NH_4OH, d_{20}=0,9 g/ml) z 3 objętościami wody.

4.3. *Kwas octowy (CH_3COOH), roztwór rozcieńczony (1:3)*

Zmieszać 1 objętość stężonego kwasu octowego (stężenie 99,7 % CH_3COOH, d_{20}=1,049 g/ml) z 3 objętościami wody.

4.4. *Roztwór soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczterooctowego (EDTA)*

Rozpuścić 5 g Na_2EDTA w wodzie, w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml. Dopełnić do kreski i wymieszać.

▼B

4.5. *Roztwór buforowy*

W kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuścić w wodzie15 ml stężonego kwasu octowego i 30 g octanu amonu i dopełnić wodą. Wymieszać.

4.6. *Roztwór 8-hydroksychinoliny (oksyny)*

W kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml rozpuścić 3 g 8-hydroksychinoliny w 5 ml stężonego kwasu octowego. Dodać 80 ml wody. Kroplami dodawać wodę amoniakalną (4.2), aż roztwór zmętnieje, następnie dodawać kwas octowy (4.3), aż roztwór ponownie stanie się klarowny.

Dopełnić wodą do 100 ml.

5. **Aparatura**

5.1. Tygiel filtracyjny P16/ISO 4 793, o porowatości 4 i o pojemności co najmniej 30 ml

5.2. Pehametr ze szklaną elektrodą

5.3. Suszarka laboratoryjna umożliwiająca uzyskanie temperatury 130–135 °C

6. **Przygotowanie ekstraktu do oznaczania**

6.1. Przygotowanie ekstraktu molibdenu. Patrz: metoda 10.1 i 10.2.

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu do oznaczania*

Porcję ekstraktu zawierającą od 25 do 100 mg Mo umieścić w zlewce o pojemności 250 ml i dopełnić wodą do 50 ml.

Wyregulować pH roztworu do wartości 5, dodając kroplami, roztwór kwasu siarkowego (4.1.). Dodać 15 ml roztworu EDTA (4.4.) i 5 ml roztworu buforowego (4.5.). Dopełnić wodą do około 80 ml.

7.2. *O trzymywanie i przemywanie osadu*

Otrzymywanie osadu

Roztwór lekko ogrzać. Ciągle mieszając, dodawać roztwór 8-hydroksychinoliny (4.6.). Kontynuować wytrącanie do czasu, gdy osad nie będzie już powstawał. Dodać jeszcze nieco odczynnika w nadmiarze, aż klarowny roztwór nad osadem stanie się żółtawy. Zazwyczaj powinno wystarczyć 20 ml roztworu 8-hydroksychinoliny. Kontynuować lekkie podgrzewanie osadu przez 2–3 min.

Sączenie i przemywanie

Przesączyć osad przez tygiel filtracyjny (5.1.). Przepłukać kilkakrotnie porcjami gorącej wody po 20 ml. Woda z przepłukiwania osadu powinna stopniowo stawać się bezbarwna, wskazując na odmycie 8-hydroksychinoliny.

7.3. *Ważenie osadu*

Otrzymany osad wysuszyć w suszarce w temperaturze 130–135°C do stałej masy (co najmniej przez 1 godz.).

Zostawić do ochłodzenia w eksykatorze, a następnie zważyć.

8. **Wyrażanie wyników**

1 mg oksynianu molibdenylu $MoO_2(C_9H_6ON)_2$ odpowiada 0,2305 mg Mo.

Zawartość procentowa molibdenu w nawozie jest wyrażona wzorem:

$$\text{Co}\ (\%) = \text{X} \times 0,0096381 \times \frac{\text{V} \times \text{D}}{\text{a} \times \text{M}}$$

gdzie:

X – ilość osadu oksynianu molibdenylu, mg;

V – objętość ekstraktu otrzymanego metodami 10.1 lub 10.2, ml;

▼B

a – objętość porcji roztworu pobranej do oznaczania z ostatniego rozcieńczenia, ml;

D – współczynnik rozcieńczenia;

M – masa badanej próbki, g.

Metoda 10.11

Oznaczanie cynku w ekstraktach nawozowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

1. **Dziedzina**

W rozdziale opisano metodę oznaczania cynku w ekstraktach nawozowych.

2. **Zakres stosowania**

Niniejszy sposób wykonania stosuje się do nawozów ekstrahowanych metodami 10.1 i 10.2 dla których deklaracja zawartości cynku jest wymagana w załączniku IE do niniejszego rozporządzenia.

3. **Zasada metody**

Po odpowiedniej obróbce i rozcieńczeniu ekstraktów zawartość cynku oznacza się metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

4. **Odczynniki**

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

Patrz: metoda 10. 4 (4.1).

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

Patrz: metoda 10. 4 (4.2).

4.3. *Roztwór soli lantanu, (10 g La w 1 l)*

Patrz: metoda 10. 4 (4.3).

4.4. *Roztwory cynku do kalibracji*

4.4.1. Podstawowy roztwór cynku (1 000 μg/ml)

W kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml rozpuścić 1 g sproszkowanego cynku lub płatków cynkowych, odważonych z dokładnością do 0,1 mg, w 25 ml kwasu chlorowodorowego o stężeniu 6 mol/l (4.1). Gdy cynk się całkowicie rozpuści, dopełnić do kreski wodą i dokładnie wymieszać.

4.4.2. Roztwór roboczy cynku (100 μg/ml)

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

5. **Aparatura**

Spektrometr absorpcji atomowej

Patrz: metoda 10.4 (5). Aparat powinien być wyposażony w źródło promieniowania charakterystycznego dla cynku (213,8 nm).

Spektrometr powinien umożliwiać wykonanie korekcji tła.

6. **Przygotowanie roztworu do analizy**

6.1. *Roztwór ekstraktu cynku*

Patrz: metody 10.1 i/lub 10.2.

6.2. *Przygotowanie roztworu do badań*

Patrz: metoda 10.4 (6.2). Roztwór do badań powinien zawierać 10 % (v/v) roztworu soli lantanu (4.3).

▼B

7. **Sposób postępowania**

7.1. *Przygotowanie roztworu próby ślepej*

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

7.2. *Przygotowanie roztworów do kalibracji*

Patrz: metoda 10.4 (7.2). Dla optymalnego zakresu od 0 do 5 μg/ml cynku przenieść odpowiednio 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml roztworu roboczego (4.4.2) do serii kolb pomiarowych o pojemności 100 ml. Jeśli to konieczne, uregulować stężenie kwasu chlorowodorowego tak, aby było ono najbliższe stężeniu roztworu do badań. Do każdej kolby pomiarowej dodać 10 ml roztworu soli lantanu (6.2). Dopełnić do 100 ml roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol/l (4.2) i dokładnie wymieszać.

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

7.3. *Oznaczanie*

Patrz: metoda 10.4 (7.3). Przygotować spektrometr (5) do pomiarów przy długości fali 213,8 nm.

8. **Wyrażanie wyników**

Patrz: metoda 10.4 (8).

Procentowa zawartość cynku w nawozie jest równa:

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

lub jeśli zastosowano metodę 10.3:

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

gdzie:

Zn – zawartość cynku w nawozie, wyrażona w procentach;

x_s – stężenie cynku w roztworze do badań (6.2), μg/ml;

x_b – stężenie cynku w roztworze do ślepej próby (7.1), μg/ml;

V – objętość ekstraktu otrzymanego metodą 10.1 lub 10.2, ml;

D – współczynnik odpowiadający rozcieńczeniu przeprowadzonemu w (6.2);

M – masa badanej próbki pobranej zgodnie z Metodą 10.1 lub 10.2, g.

Obliczanie współczynnika rozcieńczenia D:

jeśli (a_1), (a_2), (a_3)… (a_i) i (a) są kolejnymi porcjami, natomiast (v_1), (v_2), (v_3) … (v_i) i (100) są objętościami w ml, odpowiadającymi ich odpowiednim rozcieńczeniom, to współczynnik rozcieńczenia D jest równy:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times \ldots \times (vi/ai) \times (100/a)$$

▼B

ZAŁĄCZNIK V

A. **WYKAZ DOKUMENTÓW DO UWZGLĘDNIENIA PRZEZ PRODUCENTÓW LUB ICH PRZEDSTAWICIELI PRZY KOMPLETOWANIU DOKUMENTACJI TECHNICZNEJ DLA NOWEGO TYPU NAWOZÓW W CELU DODANIA GO DO ZAŁĄCZNIKA I NINIEJSZEGO ROZPORZĄDZENIA**

1. Przewodnik dotyczący kompletowania dokumentacji technicznej do wniosku o nadanie nawozom oznakowania „Nawóz WE”.

   Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich C 138 z 20.05.1994, str. 4.

2. Dyrektywa Komisji 91/155/EWG z dnia 5 marca 1991 r. określająca i ustanawiająca szczegółowe uzgodnienia dotyczące systemu szczególnych informacji o preparatach niebezpiecznych w związku z wykonaniem art. 10 dyrektywy 88/379/EWG.

   Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L 76/35 z 22.03.1991, str. 35.

3. Dyrektywa Komisji 93/112/WE z dnia 10 grudnia 1993 r. zmieniająca dyrektywę Komisji 91/155/EWG określającą i ustanawiającą szczegółowe uzgodnienia dotyczące systemu szczególnych informacji o preparatach niebezpiecznych w związku z wykonaniem art. 10 dyrektywy 88/379/EWG.

   Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L 314 z 16.12.1993, str. 38.

B. **NORMY AKREDYTACJI DOTYCZĄCE LABORATORIÓW WŁAŚCIWYCH DO ŚWIADCZENIA USŁUG KONIECZNYCH DO SPRAWDZANIA ZGODNOŚCI NAWOZÓW WE Z WYMAGANIAMI NINIEJSZEGO ROZPORZĄDZENIA I JEGO ZAŁĄCZNIKÓW**

1. Norma stosowana na poziomie laboratoriów:

   EN ISO/IEC 17025, Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.

2. Norma stosowana na poziomie organizacji akredytujących:

   EN 45003, System akredytacji laboratoriów wzorcujących i badawczych; wymagania ogólne dotyczące działania i uznawania.