

На основу члана 35. став 6. Закона о средствима за исхрану биља и оплемењивачима земљишта („Службени гласник РС”, број 41/09),

Министар пољопривреде, шумарства и водопривреде, доноси

ПРАВИЛНИК

о методама испитивања средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта

„Службени гласник РС”, број 71 од 4. октобра 2010.

Члан 1.

Овим правилником прописују се методе испитивања средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта.

Члан 2.

Методе испитивања средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта, прописане овим правилником, односе се на:

- 1) испитивање хемијских и физичких особина и биолошке хранљиве вредности средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта ради уписа у Регистар средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта (у даљем тексту: Регистар);
- 2) лабораторијско испитивање узорака средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта у поступку инспекцијске контроле ради провере хемијских и физичких особина.

Члан 3.

Испитивањем хемијских и физичких особина средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта утврђује се усклађеност испитиваних средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта у погледу врсте, садржаја хранљивих материја и садржаја штетних материја.

Пре извођења испитивања из става 1. овог члана мора да се обезбеди одговарајућа лабораторијска опрема (инструменти, апаратура и прибор) која мора да исправно функционише, а поступак испитивања мора да се врши на прописан начин.

Лабораторија која врши испитивање из става 1. овог члана мора да има мерне уређаје који имају следљивост до државног еталона.

Мерни уређаји из става 3. овог члана морају да испуњавају услове прописане посебним прописом о мерилима.

Члан 4.

За испитивање неорганских ђубрива морају да се користе одговарајуће хемијске смеше познатог састава (амонијум-сулфат, примарни калијум-фосфат и слично), а када је то неопходно и стандардна референтна ђубрива прописаног састава.

Реагенси морају да буду чистоће р.а. (pro analysi), осим ако није другачије прописано у методи испитивања. Када се врши испитивање садржаја микроелемената чистоћа реагенаса мора да буде проверена слепом пробом. У зависности од добијених резултата врши се даље пречишћавање реагенаса.

Када методама испитивања нису прописани растварачи или разређивачи у поступцима растварања, разблаживања, испирања или прања употребљава се вода. Вода која се користи мора да буде деминерализована или дестилована, а у одређеним случајевима врши се пречишћавање воде.

Лабораторијска опрема мора да буде чиста, нарочито када се врши одређивање анализата који је присутан у малим количинама.

Испитивање хемијских и физичких особина неорганских ђубрива врши се у складу са методама датим у Прилогу 1 - Методе испитивања неорганских ђубрива, који је одштампан уз овај правилник и чине његов саставни део.

Испитивање хемијских и физичких особина микробиолошких ђубрива врши се у складу са методама датим у Прилогу 2 - Методе испитивања микробиолошких ђубрива, који је одштампан уз овај правилник и чине његов саставни део.

Члан 5.

Испитивањем биолошке хранљиве вредности утврђује се утицај хранљивих материја које средства за исхрану биља и оплемењивачи земљишта садрже и њихова практична примена у односу на земљиште и биљке, као и могуће евентуално штетно деловање на људе и животну средину.

Начин и време извођења огледа зависи од врсте средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта.

Члан 6.

О извршеним испитивањима хемијских и физичких особина и биолошке хранљиве вредности средства за исхрану биља и оплемењивача земљишта у складу са методама прописаним овим правилником, ради уписа у Регистар, води се извештај који нарочито садржи:

1) опште податке о средству за заштиту биља или оплемењивачу земљишта:

(1) трговачки назив средства за исхрану биља,

(2) назив и седиште произвођача,

(3) назив и седиште дистрибутера, односно увозника,

(4) врста и тип,

(5) хемијске и физичке особине:

- назив и садржај хранљиве материје (облик и растворљивост)

- облик формулације
- боја и мирис
- гранулометријски састав (ако је применљиво)
- садржај влаге (ако је применљиво)
- запреминска маса
- рН вредност (ако је применљиво)
- садржај тешких метала за неорганска ђубрива која садрже фосфорну компоненту, органска ђубрива и органско-неорганска ђубрива,

(6) примена која се односи на:

- количину/концентрацију примене
- време примене
- начин примене
- ограничења везана за примену;

2) резултате извршених испитивања:

(1) хемијских и физичких особина, уз навођење метода испитивања и просечних вредности са одступањима из резултата аналитичких понављања:

- декларисани и утврђени садржај хранљиве материје (укупни садржај хранљивих елемената, растворљивост и њихови облици за неорганска ђубрива; укупна органска материја и C/N однос за органска ђубрива; садржај аминокиселина, екстракт хумуса за специјална ђубрива; титар одређеног корисног одабраног соја микроорганизама за микробиолошка ђубрива и слично)

- декларисани и утврђени облик формулације
- декларисана и утврђена боја и мирис
- декларисани и утврђени гранулометријски састав (ако је применљиво)
- декларисани и утврђени садржај влаге (ако је применљиво)
- декларисана и утврђена запреминска маса
- декларисана и утврђена рН вредност (ако је применљиво)

- декларисани и утврђени садржај тешких метала и то за неорганска ђубрива која садрже фосфорну компоненту, органска ђубрива и органско-неорганска ђубрива,

(2) биолошке хранљиве вредности, уз навођење метода испитивања:

- степен хранљиве вредности или

- проценат повећања приноса или
- побољшање квалитета земљишта;

3) закључак и предлог:

(1) разврставање:

- врста и тип,

(2) хемијске и физичке особине:

- садржај хранљиве материје (укупни садржај хранљивих елемената, растворљивост и њихови облици за неорганска ђубрива; укупна органска материја и C/N однос за органска ђубрива; садржај аминокиселина, екстракт хумуса за друга ђубрива и специјалне производе; титар одређеног корисног одабраног соја микроорганизама за микробиолошка ђубрива и слично)

- облик формулације

- боја и мирис

- гранулометријски састав (ако је применљиво)

- садржај влаге (ако је применљиво)

- запреминска маса

- рН вредност (ако је применљиво)

- садржај тешких метала и то за неорганска ђубрива која садрже фосфорну компоненту, органска ђубрива и органско-неорганска ђубрива,

(3) примена која се односи на:

- количину и/или концентрацију примене

- време примене у односу на биљне врсте и тип земљишта

- начин примене: фолијарно или преко земљишта (по целој површини, у траке, инкорпорацијом, заливањем и слично)

- ограничења везана за примену;

4) списак литературе (навести пуне референце које су коришћене у извештају).

Члан 7.

О извршеном лабораторијском испитивању узорака средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта у поступку инспекцијске контроле у складу са методама прописаним овим правилником, води се извештај који садржи податке из члана 6. тач. 1) и 2) подтачка (1), члана 6. тачка 3) подтач. (1) и (2) и члана 6. тачка 4) овог правилника.

Ако се у поступку инспекцијске контроле врши испитивање и биолошке хранљиве вредности средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта извештај о извршеним испитивањима мора да садржи податке из члана 6. овог правилника.

Члан 8.

За испитивање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта за које, овим правилником, нису утврђене методе испитивања примењују се методе утврђене од стране Европског комитета за стандардизацију (European Committee for Standardization – CEN) или Међународне организације за стандардизацију (International Organisation for Standardization – ISO), односно валидоване и акредитоване методе лабораторија, као и методе предложене од стране произвођача.

Члан 9.

Ступањем на снагу овог правилника престаје да важи Правилник о методама за испитивање ђубрива („Службени лист СРЈ”, број 60/00 и „Службени гласник РС”, бр. 20/05, 64/09 – др. правилник и 78/09 – др. правилник).

Члан 10.

Овај правилник ступа на снагу осмог дана од дана објављивања у „Службеном гласнику Републике Србије”.

Број 110-00-205/2010-09

У Београду, 20. септембра 2010. године

Министар,

др Саша Драгин, с.р.

Прилог 1

МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА НЕОРГАНСКИХ ЂУБРИВА

Метода бр. 1: ПРИПРЕМА УЗОРКА ЗА ИСПИТИВАЊЕ

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак припреме узорка за испитивање, који се узима из лабораторијског узорка.

Да би се из лабораторијског узорка узео узорак за испитивање, лабораторијски узорак се прво мора припремити.

Припрема лабораторијског узорка (просејавање, млевање, мешање) се спроводи ради обезбеђивања репрезентативности узорка за испитивање.

2) Лабораторијска опрема

За припрему узорка за испитивање неопходна је следећа лабораторијска опрема:

2.1 разделник (делитељ) узорака, ако је потребно вршити дељење и смањивање лабораторијског узорка;

2.2. сито величине отвора 0,2-0,5 mm,;

2.3. боца од 250 ml са чепом;

2.4. порцелански аван и тучак или лабораторијски млин.

3) Поступак припреме

Ако је производ одговарајући чува се само репрезентативни део лабораторијског узорка.

3.1. Лабораторијски узорци који не смеју да се мељу јесу узорци следећих ђубрива: калцијум-нитрат, калцијум-магнезијум-нитрат, натријум-нитрат, калијум-нитрат (чилска шалитра), калцијум-цијанамид, азотни калцијум-цијанамид, амонијум-сулфат, амонијум-нитрат са више од 30% N, уреа, базна троска (шљака), природни фосфат делимично растворљив, исталожени дикалцијум-фосфат дихидрат, калцинисани фосфат, алуминијум-калцијум-фосфат, фино млевени сирови фосфат.

3.2. Лабораторијски узорци који морају да се поделе, а један део мора да се самеле јесу узорци ђубрива на којима се врше одређена испитивања без претходног млевења (на пр. фино млевење), а друга испитивања након млевења. То су сва сложена ђубрива која садрже следеће фосфатне састојке: базна троска, алуминијум-калцијум-фосфат, калцинисани фосфат, фино млевени сирови фосфат и природни фосфат делимично растворљив. У ту сврху лабораторијски узорак се подели на два дела, што је више могуће једнака, четвртањем или користећи разделник узорка.

3.3. Лабораторијски узорци који морају да се мељу јесу ђубрива која нису наведена у тач. 3.1. и 3.2. Меље се само репрезентативни део лабораторијског узорка.

Део лабораторијског узорка из тач. 3.2. и 3.3. брзо се просеје кроз сито отвора 0,5 mm. Остатак се грубо уситни тако да садржи минимум финих честица и потом поново просеје.

Уситњавање треба вршити под таквим условима под којима не може да дође до загревања супстанце. Поступак се понавља онолико пута колико је потребно да остатак на сити буде што мањи, а треба га извести релативно брзо да не дође до концентровања или губитка саставних компонената (воде, амонијака).

Целокупна количина самлевеног (просејаног) узорка се ставља у боцу која може да се затвори.

Пре било ког одмеравања узорак мора добро да се измеша.

4) Посебни случајеви

4.1. Ђубрива која садрже честице различитог гранулометријског састава (на пример смеша амонијум-фосфата и калијум-нитрата): У овом случају често долази до раслојавања узорака. Из

тих разлога врши се млевење целокупне количине лабораторијског узорка и његово просејавање кроз сито отвора од 0,200 mm.

4.2. Остатак који се тешко меље, а не садржи хранљиве материје: Остатак на сити се измери и маса остатака се узима у обзир код коначног израчунавања.

4.3. Ђубрива која се услед загревања разлажу (на пример сложена ђубрива која садрже калцијум-цијанамид и уреу): Млевење мора да се обави тако да се избегне било какво загревање. Препоручује се коришћење авана.

4.4. Ђубрива високе влажности, која при млевењу дају пасту: Да би се обезбедила хомогеност користи се сито најмањих отвора на којем је могуће уситњавање грудвица ручно или помоћу тучка. Ово је случај код ђубрива чији састојци (компоненте) садрже кристално везану воду.

Метода бр. 2. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА АЗОТА

Метода бр. 2.1. Одређивање садржаја амонијачног азота

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање садржаја амонијачног азота.

Метода се примењује на сва азотна ђубрива, укључујући и сложена, у којима се азот налази искључиво у облику амонијумових соли или амонијумових соли заједно са нитратима.

Метода се не примењује на ђубрива која садрже уреу, цијанамид или друга органско азотна једињења.

2) Принцип испитивања

Метода се заснива на: ослобађању амонијака деловањем натријум-хидроксида у вишку; дестилацији; апсорбовању (хватању) амонијака у познатој количини стандардног раствора сумпорне киселине; титрацији вишка киселине стандардним раствором натријум-хидроксида или калијум-хидроксида.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода, у којој нема угљен-диоксида и азотних једињења;

3.2. разблажена хлороводонична киселина, која се добија мешањем једне запремине концентроване киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са једном запремином дестиловане воде;

3.3. сумпорна киселина 0,1 mol/l, 0,2 mol/l за Начин 1.;

3.4. сумпорна киселина 0,2 mol/l за Начин 2. (1);

3.5. сумпорна киселина 0,5 mol/l за Начин 3. (1);

3.6. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,1 mol/l без карбоната за Начин 1;

3.7. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l без карбоната за Начин 2. (1);

3.8. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,5 mol/l без карбоната за Начин 3. (1);

3.9. раствор натријум-хидроксида приближно 30% (d₂₀ = 1,33 g/ml) без амонијака;

3.10. раствори индикатора, и то:

3.10.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се 0,5 ml (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:

- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml 0,1 mol/l раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 литра водом (нормални суд),

- раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 литра (нормални суд);

- помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;

3.10.2. раствор индикатора метил-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 g метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно; Овај индикатор се користи у количини 4-5 капи у недостатку претходно описаног индикатора,

3.11. каменчићи за кључање опрани у хлороводоничној киселини и калцинисани;

3.12. амонијум-сулфат р.а.

(1) Стандардни раствори различитих концентрација могу да се користе за ретитрацију под условом да њихова запремина не буде већа од 40-45 ml.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. апаратура за дестилацију која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1, 2, 3. и 4.);

4.2. пипете од 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 10 ml и 200 ml;

4.3. нормални суд од 500 ml;

4.4. ротациона мућкалица (са 35 до 40 обртаја у минути).

5) Припрема лабораторијског узорка:

видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Припрема раствора за испитивање

Одредите растворљивост узорка у води на собној температури при концентрацији 2% (m/v). У нормални суд од 500 ml одмерити 5 g, 7 g или 10 g припремљеног узорка, са прецизношћу од 0,001 g, у складу са Табелом 1. У складу са резултатом теста растворљивости поступити на један од следећих начина:

- за ђубрива који су у потпуно растворљиви у води: у нормални суд додати довољну количину воде да се узорак раствори, промешати, а када се у потпуности раствори допунити до црте водом и промућкати,

- за ђубрива која нису потпуно растворљива у води: у нормални суд додати 50 ml воде и 20 ml хлороводоничне киселине (3.2), затим промућкати и оставити да стоји док не престане издвајање угљен-диоксида, потом додати 400 ml воде и мућкати 30-60 минута на ротационој мућкалицы (4.4), допунити до црте водом, промућкати и филтрирати кроз сув филтер папир у сув прихватни суд.

6.2. Анализа раствора

У складу са изабраним начином (Начин 1, 2. или 3. у Табели 1.), у суд за хватање дестилата сипати количину стандардног раствора сумпорне киселине у складу са Табелом 1. Додати одговарајућу количину изабраног раствора индикатора (3.10.1 или 3.10.2.) и воде да се добије укупна запремина од око 50 ml. Крај продужене цеви кондензатора мора да буде уроњен у течност.

Одпипетирати прецизном пипетом бистар аликвот (1) раствора у суд за дестилацију у складу са Табелом 1. Додати воде да се добије укупна запремина од око 350 ml и неколико каменчића за кључање. Повезати апаратуру за дестилацију уз посебан опрез да се спречи губитак амонијака. У балон за дестилацију додати 10 ml концентрованог раствора натријум-хидроксида (3.9.) или 20 ml у случају када се користи 20 ml хлороводоничне киселине (3.2.) да се раствори узорак.

Постепено загревати суд да се избегне јако кључање. Када дестилација започне дестиловати брзином од 100 ml за 10-15 минута тако да укупна запремина буде 250 ml (1). Када је сав амонијак предестиловао спустити прихватни суд тако да продужена цев кондензатора буде изнад нивоа течности у прихватном суду.

Следећу количину дестилата проверити на присуство амонијака одговарајућим реагенсом. Врх кондензатора испрати са мало хладне дестиловане воде, а вишак сумпорне киселине титрирати стандардним раствором натријум-хидроксида или калијум-хидроксида који је прописан за одговарајући начин (2).

6.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу под истим условима (без узорка) и узети је у обзир код коначног израчунавања.

6.4. Провера: Пре обављања испитивања проверити исправност апаратуре и да ли је одабран одговарајући начин, користећи аликвот свеже припремљеног раствора амонијум-сулфата (3.12.) која садржи максималну количину азота за изабрани начин.

(1) Количина амонијачног азота која се налази у аликвоту који је узет у складу са Табелом 1. је приближно: 0,05 g за Начин 1; 0,10 g за Начин 2; 0,20 g за Начин 3.

(2) Стандардни раствори различитих концентрација могу да се користе за ретитрацију под условом да њихова запремина не буде већа од 40-45 ml.

7) Изражавање резултата:

Резултат испитивања изразити као проценат амонијачног азота у испитаном ђубриву.

Табела 1. Испитивање амонијачног и амонијачног и нитратног азота у ђубривима

Начин 1.

Приближна количина амонијачног азота који ће се предестилувати је око 50 mg. Запремина 0,1 mol/l сумпорне киселине у прихватном суду је 50 ml. Ретитрација се врши са 0,1 mol/l стандардним раствором натријум-хидроксида или калијум-хидроксида.

Садржај азота (% N)	Количина коју треба одмерити (g)	Разблажење (ml)	Запремина узорка која треба да предестилује (ml)	Изражавање резултата (a) [% N = (50 — A) F]
0 — 5	10	500	50	(50 — A) x 0,14
5 — 10	10	500	25	(50 — A) x 0,28
10 — 15	7	500	25	(50 — A) x 0,40
15 — 20	5	500	25	(50 — A) x 0,56
20 — 40	7	500	10	(50 — A) x 1,00

Начин 2.

Приближна количина амонијачног азота који ће предестилувати је око 100 mg. Запремина 0,2 mol/l сумпорне киселине у прихватном суду је 50 ml. Ретитрација се врши са 0,2 mol/l стандардним раствором натријум-хидроксида или калијум-хидроксида.

Садржај азота	Количина коју треба одмерити (g)	Разблажење	Запремина узорка која треба да	Изражавање

(% N)		(ml)	предестилује (ml)	результата (a) [% N = (50 — A) F]
0 – 5	10	500	100	(50 — A) x 0,14
5 – 10	10	500	50	(50 — A) x 0,28
10 – 15	7	500	50	(50 — A) x 0,40
15 – 20	5	500	50	(50 — A) x 0,56
20 – 40	7	500	20	(50 — A) x 1,00

Начин 3.

Приближна количина амонијачог азота који ће предестилувати је око 200 mg. Запремина 0,5 mol/l сумпорне киселине у прихватном суду је 35 ml. Ретитрација се врши са 0,5 mol/l стандардним раствором натријум –хидроксида или калијум хидроксида.

Садржај азота (% N)	Количина коју треба одмерити (g)	Разблажење (ml)	Запремина узорка која треба да предестилује (ml)	Изражавање резултата (a) [% N = (50 — A) F]
0 – 5	10	500	200	(35-A) x 0,175
5 – 10	10	500	100	(35-A) x 0,350
10 – 15	7	500	100	(35-A) x 0,500
15 – 20	5	500	100	(35-A) x 0,700
20 – 40	5	500	50	(35-A) x 1,400

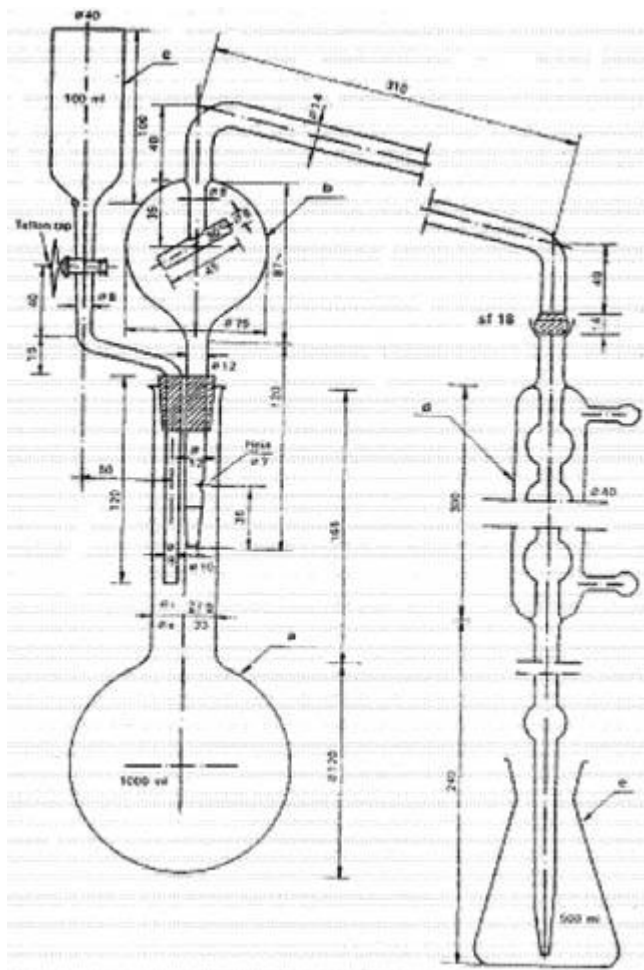
У формули за изражавање резултата (a) код сва три начина:

– 50 или 35 = милилитри стандардног раствора сумпорне киселине који су усуги у прихватни суд,

– A = ml натријум-хидроксида или калијум-хидроксида утрошених за титрацију,

– F = фактор који укључује одвагу, разблажење и аликвотни део узорка који је узет за дестилацију.

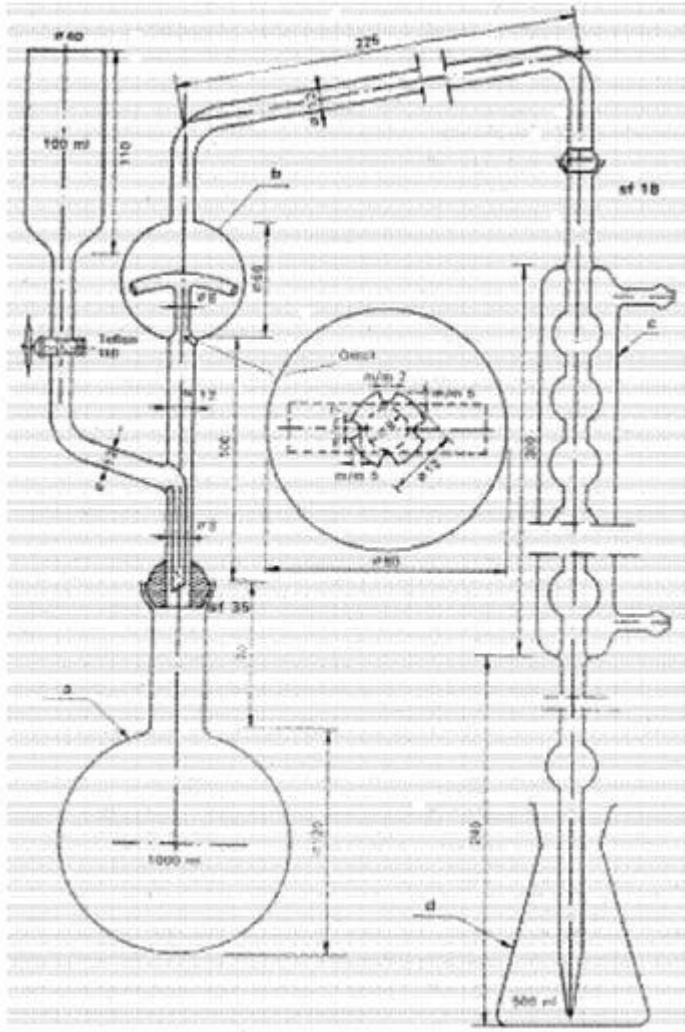
Слика 1.



Апаратура је направљена од борсиликатног стакла.

- a) Балон са округлим дном дугог врата запремине 1000 ml.
- b) Дестилациона цев са хватачем капи, повезана са кондензатором кугластим шлифом (No 18) (Кугласти шлиф може да буде замењен и одговарајућим гуменим чепом).
- c) Левак са тefлонском капаљком за додатак натријум-хидроксида (капаљка може да буде замењена гуменим цревом са стезаљком).
- d) Кондензатор са шест кугли са округлим шлифом (No 18) на улазу, а на излазу спојен стакленом продуженом цеви помоћу гуменог споја (када је дестилациона цев у средини спојена гуменом цеви кугласти шлиф може да буде замењен одговарајућим гуменим чепом).
- e) Ерленмајер од 500 ml за хватање дестилата.

Слика 2.



Апаратура је направљена од борсиликатног стакла.

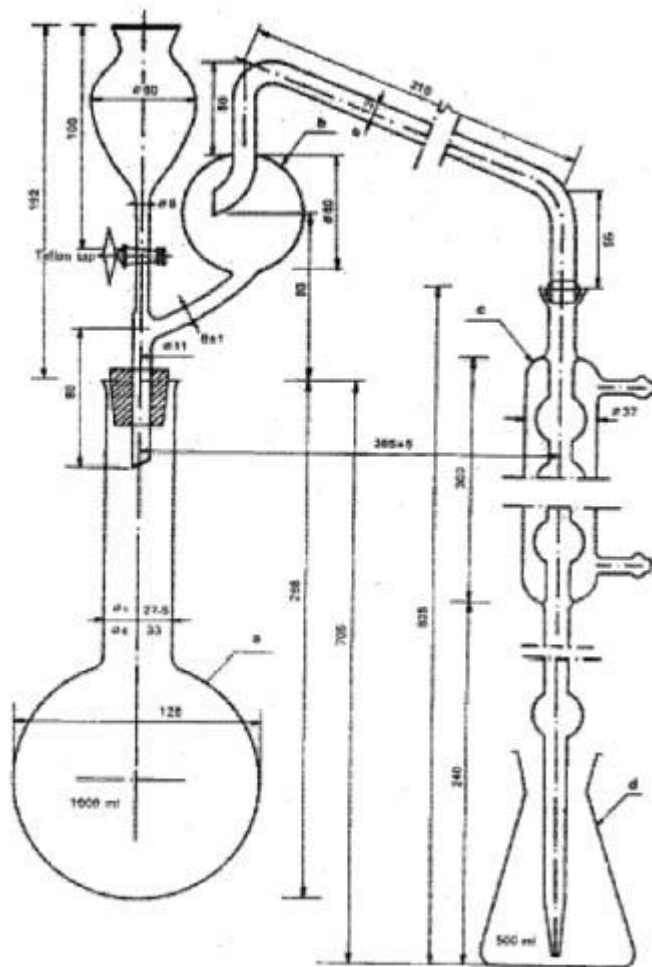
а) Балон са округлим дном дугог врата запремине 1000 ml са кугластим шлифом (No 35).

б) Дестилациона цев са хватачем капи спојена кугластим шлифом (No 35) на улазу и кугластим шлифом (No 18) на излазу, са стране спојена левком са тefлонском капаљком за додавање натријум хидроксида.

с) Кугласти кондензатор са шест кугли са кугластим шлифом (No 18) на улазу а на излазу спојен са стакленом продуженом цеви помоћу гуменог споја.

д) Ерленмајер од 500 ml за хватање дестилата.

Слика 3.



Апаратура је направљена од борсиликатног стакла

a) Балон са округлим дном дугог врата запремине 1000 ml.

b) Дестилациона цев са хватачем капи спојена кугластим шлифом (No 18) на излазу, а са стране повезана са левком са тefлонском славинам за додавање натријум-хидроксида. Уместо кугластог шлифа може да се користи гумени чеп, славина може да буде замењена гуменим цревом са погодном стезаљком.

c) Кугласти кондензатор са шест кугли са округлим шлифом (No 18) на улазу, а на излазу спојен са стакленом продуженом цеви преко гуменог споја. Када је дестилациона цев у средини спојена гуменом цеви кугласти шлиф може да се замени погодним гуменим чепом.

d) Ерленмајер од 500 ml за хватање дестилата.

Метода бр. 2.2: Испитивање садржаја нитратног и амонијачног азота

Метода бр. 2.2.1: Испитивање садржаја нитратног и амонијачног азота по Улшу (Ulsch)

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање нитратног и амонијачног азота редукцијом по Улшу.

Метода се примењује на сва азотна ђубрива, укључујући и сложена, у којима се азот налази искључиво у нитратном или у нитратном и амонијачном облику.

2) Принцип испитивања

Метода се заснива на: редукцији нитрита и нитрата у амонијак гвожђем у киселој средини; ослобађањем насталог амонијака деловањем вишка натријум-хидроксида; дестилацији амонијака; апсорбовању (хватању) амонијака у познатој количини стандардног раствора сумпорне киселине; титрација вишка киселине стандардним раствором натријум или калијум-хидроксида.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода, у којој нема угљен-диоксида и азотних једињења;

3.2. разблажена хлороводонична киселина, која се добија мешањем једне запремине концентроване киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са једном запремином дестиловане воде;

3.3. сумпорна киселина $0,1 \text{ mol/l}$;

3.4. сумпорна киселина приближно 30% (W/V) без амонијака

3.5. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида $0,1 \text{ mol/l}$, без карбоната;

3.6. раствор натријум-хидроксида приближно 30% ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$) без амонијака;

3.7. гвожђе у праху редуковано водоником (количина гвожђа мора да буде довољна за редукцију најмање $0,05 \text{ g}$ нитратног азота);

3.8. раствори индикатора, и то:

3.8.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се $0,5 \text{ ml}$ (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:

- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml $0,1 \text{ mol/l}$ раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 l водом (нормални суд),

- раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 l водом (нормални суд).

- помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;

3.8.2. раствор индикатора метил-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити $0,1 \text{ g}$ метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно; користи у количини 4-5 капи у недостатку претходно описаног индикатора,

3.9. каменчићи за кључање опрани у хлороводоничној киселини и калцинирани;

3.10. натријум нитрат р.а.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. апаратура за дестилацију која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1,2,3. и 4. у Методи бр. 2.1.);

4.2. пипете од 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 10 ml и 200 ml;

4.3. нормални суд од 500 ml;

4.4. ротациона мућкалица (са 35 до 40 обртаја у минути).

5) Припрема лабораторијског узорка:видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Припрема раствора

Одредите растворљивост узорка у води на собној температури при концентрацији 2% (m/v). У нормални суд од 500 ml одмерити 5 g, 7 g или 10 g припремљеног узорка, са прецизношћу од 0,001 g, у складу са Методом бр. 2.1. у Табели 1. У складу са резултатом теста растворљивости поступити на један од следећих начина:

- за ђубрива који су у потпуно растворљиви у води: у нормални суд додати довољну количину воде да се узорак раствори, промешати, а када се у потпуности раствори допунити до црте водом и промућкати,

- за ђубрива која нису потпуно растворљива у води: у нормални суд додати 50 ml воде и 20 ml хлороводоничне киселине (3.2), затим промућкати и оставити да стоји док не престане издвајање угљен-диоксида, потом додати 400 ml воде и мућкати 30 – 60 минута на ротационој мућкалици (4.4), допунити до црте водом, промућкати и филтрирати кроз сув филтер папир у сув прихватни суд.

6.2. Поступак

Сипати у прихватни суд тачну количину од 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине као што је назначено у у Методи бр. 2.1. у Табели 1. (Начин 1) и додати адекватну количину раствора индикатора 3.8.1. или 3.8.2. Крај продужене стаклене цеви мора да буде уроњен у стандардни раствор сумпорне киселине у пријемном суду.

Користећи прецизну пипету, пренети аликвотни део бистрог раствора као што је назначено у у Методи бр. 2.1. у Табели 1. (Начин 1.) у балон за дестилацију. Додати 350 ml воде, 20 ml 30% раствора сумпорне киселине (3.4.) промешати и додати 5 g редукованог гвожђа (3.7.). Испрати врат посуде са неколико ml дестиловане воде и на врх посуде ставити мали левак дугог врата. Загревати на кључалом воденом купатилу један сат, потом испрати стаклени левак са неколико ml воде.

Предузети мере да се избегне губитак амонијака, додавањем у дестилациону посуду 50 ml концентрованог раствора натријум-хидроксида (3.6.). У случају када се за растварање узорка користи 20 ml хлороводоничне киселине (1+1) (3.2.) додати 60 ml концентрованог раствора натријум-хидроксида (3.6.). Повезати апаратуру за дестилацију. Дестиловати амонијак у складу са процедуром описаном у Методи 2.1.

6.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.4. Провера: Пре обављања испитивања преконтролисати исправност апаратуре и примењени метод користећи аликвотни део свеже припремљеног раствора натријум-нитрата (3.10.) који садржи 0,045-0,050 g азота.

7) Изражавање резултата

Резултат испитивања изразити као проценат нитратног азота или заједно нитратног и амонијачног азота у испитаном ђубриву.

Метода бр. 2.2.2. Испитивање садржаја нитратног и амонијачног азота по Арнду (Arnd)

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање нитратног и амонијачног азота редукцијом по Арнду. Прилагођена је и за Начин 1, 2. и 3. (видети Методу 2.1., Табелу 1.). Метода се примењује на сва азотна ђубрива, укључујући и сложена, у којима се азот налази искључиво у нитратном или у нитратном и амонијачном облику.

2) Принцип испитивања

Метода се заснива на: редукцији нитрата и нитрита до амонијака у неутралном воденом раствору Арндовом легуром, која се састоји од 60% бакра и 40% магнезијума, у присуству магнезијум-хлорида; дестилацији ослобођеног амонијака и његово одређивање након апсорпције у познатој запремини стандардног раствора сумпорне киселине; титрацији вишка киселине стандардним раствором натријум-хидроксида или калијум-хидроксида.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода, у којој нема угљен-диоксида и азотних једињења;

3.2. разблажена хлороводонична киселина, која се добија мешањем једне запремине концентроване киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са једном запремином дестиловане воде;

3.3. сумпорна киселина 0,1 mol/l за Начин 1. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.);

3.4. сумпорна киселина 0,2 mol/l за Начин 2. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);

3.5. сумпорна киселина 0,5 mol/l за Начин 3. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);

3.6. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,1 mol/l без карбоната за Начин 1 (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.);

3.7. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l без карбоната за Начин 2 (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);

3.8. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,5 mol/l без карбоната за Начин 3 (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);

3.9. раствор натријум-хидроксида приближно 0,2 mol/l;

3.10. Арндова легура р.а, такве финоће да пролази кроз сито отвора 1 mm²;

3.11. 20% раствор магнезијум-хлорида, који се припрема на следећи начин: растворити 200 g магнезијум-хлорида (MgCl₂ x 6H₂O) у приближно 600 до 700 ml воде у суду од 1 литра са равним дном; Да би се спречио настанак пене додати 15 g магнезијум-сулфата (MgSO₄ x 7H₂O);

3.12. раствори индикатора, и то:

3.12.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се 0,5 ml (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:

- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml 0,1 mol/l раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 литра водом (нормални суд),

- раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 литра (нормални суд);

- помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;

3.12.3. раствор индикатора конго-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити 3 g конго-црвеног у 1 l вреле воде и филтрирати након хлађења, ако је потребно; Овај индикатор се користи у количини 0,5 ml индикатора на 100 ml течности у недостатку напред наведених индикатора, за неутрализацију киселих екстраката пре дестилације;

3.13. каменчићи за кључање опрани у хлороводоничној киселини и калцинисани;

3.14. натријум нитрат р.а.

(1) Стандардни раствори различитих концентрација могу да се користе за ретитрацију под условом да њихова запремина не буде већа од 40 – 45 ml.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. апаратура за дестилацију која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1,2,3. и 4. у Методи бр. 2.1.);

4.2. пипете од 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 10 ml и 200 ml;

4.3. нормални суд од 500 ml;

4.4. ротациона мућкалица (са 35 до 40 обртаја у минути).

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Припрема раствора за испитивање

Одредите растворљивост узорка у води на собној температури при концентрацији 2% (m/v). У нормални суд од 500 ml одмерити 5 g, 7 g или 10 g припремљеног узорка, са прецизношћу од 0,001 g, у складу са Методом бр. 2.1. у Табели 1. У складу са резултатом теста растворљивости поступити на један од следећих начина:

- за ђубрива која су у потпуно растворљиви у води: у нормални суд додати довољну количину воде да се узорак раствори, промешати, а када се у потпуности раствори допунити до црте водом и промућкати,

- за ђубрива која нису потпуно растворљива у води: у нормални суд додати 50 ml воде и 20 ml хлороводоничне киселине (3.2), затим промућкати и оставити да стоји док не престане издвајање угљен-диоксида, потом додати 400 ml воде и мућкати 30 – 60 минута на ротационој мућкалици (4.4), допунити до црте водом, промућкати и филтрирати кроз сув филтер папир у сув прихватни суд.

6.2. Анализа раствора

У складу са изабраним начином (Начин 1, 2. или 3. у Методи бр. 2.1. у Табели 1), у суд ставити одмерену количину стандардног раствора сумпорне киселине као што назначено у Методи бр. 2.1. у Табели 1. Додати прописану количину изабраног индикатора (3.12.1. или 3.12.2. или 3.12.3.) и, на крају, довољно воде да се добије запремина од најмање 50 ml. Крај продужене цеви кондензатора мора да буде уроњен у течност у прихватном суду. Користећи прецизну пипету, пренети аликвотни део бистрог раствора као што је назначено у Методи бр. 2.1. у Табели 1. у суд за дестилацију. Додати довољно воде да се добије запремина од око 350 ml (1), 10 g Арндове легуре (3.10.), 50 ml раствора магнезијум-хлорида (3.11.) и неколико каменчића за кључање (3.13.).

Пажљиво загревати око 30 минута. Затим загревање појачати да дестилација амонијака започне. Наставити са дестилацијом један сат, да остатак у суду за дестилацију добије густину сирупа. Када се дестилација заврши, титрирати вишак киселине у прихватном суду у складу са Методом бр. 2.1.

6.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.4. Провера: Пре обављања испитивања преконтролисати исправност апаратуре и примењени метод користећи аликвотни део свеже припремљеног раствора натријум-нитрата (3.14.) који садржи 0,050-0,150 g азота.

7) Изражавање резултата:

Резултат испитивања изразити као проценат нитратног азота или заједно нитратног и амонијачног азота у испитаном ђубриву.

(1) Када је раствор узорка кисео (због додатка 20 ml хлороводоничне киселине (3.2.) да би се узорак растворио) аликвотни део који је узет за испитивање мора да се неутралише на следећи начин: у суд за дестилацију, који садржи узети аликвот додати око 250 ml воде, потребну количину индикатора (3.12.1., 3.12.2 или 3.12.3.) и пажљиво промућкати. Неутралисати са 2 ml раствора натријум-хидроксида (3.9.) и поново закиселити са једном капи хлороводоничне киселине (3.2.), а затим наставити поступак како је и описано у тачки б.2. (други део).

Метода бр. 2.2.3. Испитивање садржаја нитратног и амонијачног азота по Деварду (Devarda)

1) Примена методе

Ова метода Овом методом прописан је поступак за испитивање нитратног и амонијачног азота редукцијом по Деварду. Прилагођена је и за Начин 1, 2. и 3. (видети Методу 2.1, Табелу 1.).

Метода се примењује на сва азотна ђубрива, укључујући и сложена, у којима се азот налази искључиво у нитратном или у нитратном и амонијачном облику.

2) Принцип испитивања

Метода се заснива на редукцији нитрата и нитрита до амонијака у јако алкалној средини помоћу Девардове легуре која се састоји од 45% алуминијума, 5% цинка и 50% бабра. Настали амонијак се дестилацијом уводи у познату запремину стандардног раствора сумпорне киселине, а вишак киселине се титрује стандардним раствором натријум или калијум-хидроксида.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода, у којој нема угљен-диоксида и азотних једињења;

3.2. разблажена хлороводонична киселина, која се добија мешањем једне запремине концентроване киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са једном запремином дестиловане воде;

3.3. сумпорна киселина 0,1 mol/l за Начин 1. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.);

3.4. сумпорна киселина 0,2 mol/l за Начин 2. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);

- 3.5. сумпорна киселина 0,5 mol/l за Начин 3. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);
- 3.6. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,1 mol/l без карбоната за Начин 1. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.);
- 3.7. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l без карбоната за Начин 2. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);
- 3.8. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,5 mol/l без карбоната за Начин 3. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);
- 3.9. раствор натријум-хидроксида, приближно 30% (d₂₀ = 1,33 g/ml), без амонијака;
- 3.10. Девардова легура р.а, такве финоће да 90-100% пролази кроз сито отвора мањег од 0,25 mm², 50-75% кроз сито отвора 0,075 mm²;
- 3.11. раствори индикатора, и то:
- 3.11.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се 0,5 ml (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:
- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml 0,1 mol/l раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 литра водом (нормални суд),
 - раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 литра (нормални суд);
 - помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;
- 3.11.2. раствор индикатора метил-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 g метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно; користи се у количини 4-5 капи у недостатку претходно описаног индикатора,
- 3.12. етанол 95-96%;
- 3.13. натријум нитрат р.а.

(1) Стандардни раствори различитих концентрација могу да се користе за ретитрацију под условом да њихова запремина не буде већа од 40-45 ml.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

- 4.1. апаратура за дестилацију која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1,2,3. и 4. у Методи бр. 2.1. и на слици 5.);
- 4.2. пипете од 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 10 ml и 200 ml;
- 4.3. нормални суд од 500 ml;

4.4. ротациона мућкалица (са 35 до 40 обртаја у минути).

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Припрема раствора за испитивање

Одредите растворљивост узорка у води на собној температури при концентрацији 2% (m/v). У нормални суд од 500 ml одмерити 5 g, 7 g или 10 g припремљеног узорка, са прецизношћу од 0,001 g, у складу са Методом бр. 2.1. у Табели 1. У складу са резултатом теста растворљивости поступити на један од следећих начина:

- за ђубрива који су у потпуно растворљиви у води: у нормални суд додати довољну количину воде да се узорак раствори, промешати, а када се у потпуности раствори допунити до црте водом и промућкати,

- за ђубрива која нису потпуно растворљива у води: у нормални суд додати 50 ml воде и 20 ml хлороводоничне киселине (3.2), затим промућкати и оставити да стоји док не престане издвајање угљен-диоксида, потом додати 400 ml воде и мућкати 30 – 60 минута на ротационој мућкалици (4.4), допунити до црте водом, промућкати и филтрирати кроз сув филтер папир у сув прихватни суд.

6.2. Анализа раствора

Количина нитратног азота која је присутна у аликвотном делу раствора који је узет за испитивање не сме да пређе ону која је наведена у Методи бр. 2.1. у Табели 1. У зависности од изабраног начина (Начин 1,2. или 3. у Методи бр. 2.1. У Табели 1.) у прихватни суд апаратуре за дестилацију ставља се тачно измерена количина стандардног раствора сумпорне киселине као што је наведено у Методи бр. 2.1. у Табели 1. Додати одговарајућу количину изабраног индикатора (3.11.1. или 3.11.2.) и на крају, довољно воде да се добије запремина од 50 ml. Крај продужене цеви кондензатора мора да буде уроњен у течност у прихватном суду.

Кугличасти наставак за спречавање губитка амонијака напунити водом. Користећи прецизну пипету, пренети аликвотни део бистрог раствора као што је назначено у Методи бр. 2.1. у Табели 1. у суд за дестилацију. Додати довољно воде у дестилациони суд да се добије запремина од 250 до 300 ml, 5 ml етанола (3.12.) и 4 g Девардове легуре (3.10.) (1). Предузети све мере да би се спречио губитак амонијака, додати 30 ml 30% раствора натријум-хидроксида (3.9.) и на крају, у случају да је раствор узорка кисео од хлороводоничне киселине (3.2.) додати још раствора натријум-хидроксида да би се извршила неутрализација. Спојити посуду за дестилацију са апаратуром и обезбедити да не дође до губитака амонијака. Суд за дестилацију пажљиво промућкати да се садржај промеша.

Пажљиво загревати, тако да се ослобађање водоника полако смањује у току пола сата, када ће течност почети да кључа. Наставити са дестилацијом брзином тако да најмање 200 ml предестилује за 30 минута, али тако да укупно време дестилације није дуже од 45 минута. По завршетку дестилације раставити апаратуру, пажљиво испрати кондензатор и посуду за

спречавање губитка амонијака и све то сакупити у пријемни суд за дестилацију. Вишак киселине титрирати у складу са поступком описаним у Методи бр. 2.1.

6.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

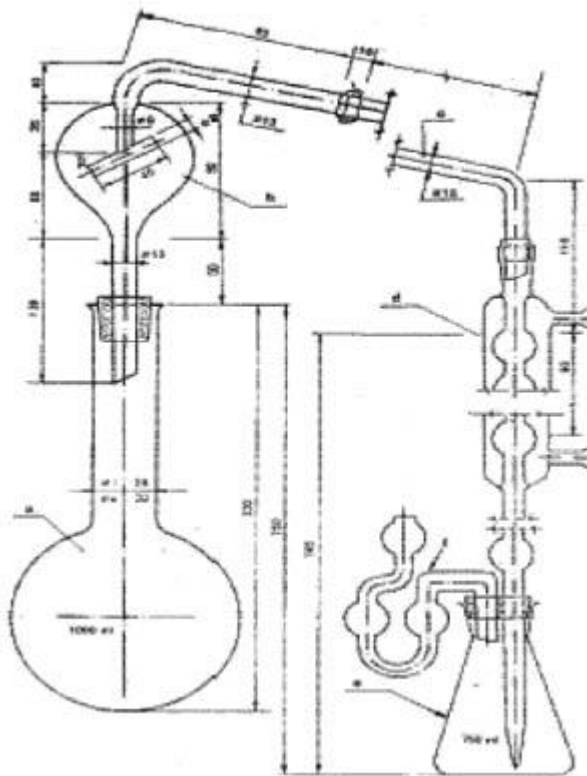
6.4. Провера: Пре обављања испитивања преконтролисати исправност апаратуре и примењени метод користећи аликвотни део свеже припремљеног раствора натријум-нитрата (3.13.) који садржи 0,050-0,150 g азота.

(1) У присуству калцијумових соли, као што су калцијум-нитрат и калцијум-амонијум-нитрат, потребно је, пре дестилације, на сваки грам узорка присутан у аликвоту додати 0,700 g натријум-фосфата ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) да би се спречило настајање калцијум-хидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

7) Изражавање резултата:

Резултат испитивања изразити као проценат нитратног азота или заједно нитратног и амонијачног азота у испитаном ђубриву.

Слика 5.



Апаратура је направљена од борсиликатног стакла.

а) Балон са округлим дном дугог врата запремине 750 или 1000 ml са звонастим завршетком врата

- b) Дестилациона цев са хватачем капи и кугластим шлифом (No 18) на излазу
- c) Коленаста цев са кугластим шлифом (No18) и конусним продужетком на излазу (уместо кугластог шлифа може да се употреби гумени чеп)
- d) Кондензатор са шест кугли са наставком који пролази кроз гумени чеп на којем је наставак који спречава губитак амонијака
- e) Ерленмајер од 750 ml за хватање дестилата
- f) Кугласти наставак за спречавање губитка амонијака

Метода бр. 2.3. Испитивање укупног азота

Метода бр. 2.3.1. Испитивање укупног азота у калцијум-цијанамиду који не садржи нитрате

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање укупног азота у калцијум-цијанамиду који не садржи нитрате. Метода се примењује искључиво на калцијум-цијанамид који не садржи нитрате.

2) Принцип испитивања

После дигестије (разлагања) по Кјелдалу амонијачни азот, који је настао као последица деловања натријум-хидроксида, сакупља се и оцењује у познатој количини стандардног раствора сумпорне киселине.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода, у којој нема угљен-диоксида и азотних једињења;

3.2. разблажена сумпорна киселина ($d_{20} = 1,54 \text{ g/ml}$) која се добија мешањем једне запремине сумпорне киселине ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) са једном запремином воде;

3.3. калијум-сулфат, р.а.

3.4. бакар-оксид (CuO): 0,3-0,4 g за свако одређивање или еквивалентна количина бакар-сулфат пентахидрата ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), односно 0,95-1,25 g за свако одређивање;

3.5. раствор натријум-хидроксида, приближно 30% ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$), без амонијака;

3.6. сумпорна киселина 0,1 mol/l за Начин 1. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.);

3.7. сумпорна киселина 0,2 mol/l за Начин 2. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);

3.8. сумпорна киселина 0,5 mol/l за Начин 3. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);

3.9. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,1 mol/l без карбоната за Начин 1. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.);

3.10. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l без карбоната за Начин 2. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);

3.11. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,5 mol/l без карбоната за Начин 3. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);

3.12. Девардова легура р.а, такве финоће да 90-100% пролази кроз сито отвора мањег од 0,25 mm², 50-75% кроз сито отвора 0,075 mm²;

3.13. раствори индикатора, и то:

3.13.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се 0,5 ml (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:

- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml 0,1 mol/l раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 литра водом (нормални суд),

- раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 литра (нормални суд),

- помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;

3.13.2. раствор индикатора метил-црвено који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 g метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно; Овај индикатор се користи у количини 4-5 капи у недостатку претходно описаног индикатора,

3.14. каменчићи за кључање опрани у хлороводоничној киселини и калцинисани;

3.15. калијум-тиоцијанат р.а.

(1) Стандардни раствори различитих концентрација могу да се користе за ретитрацију под условом да њихова запремина не буде већа од 40-45 ml.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. апаратура за дестилацију која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1,2,3. и 4. у Методи бр. 2.1.

4.2. Кјелдалов суд, дугог врата, одговарајуће запремине,

4.3. пипете од 50 ml, 100 ml и 200 ml,

4.4. нормални суд од 250 ml.

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Припрема раствора за испитивање: Са прецизношћу од 0,001 g одмерити 1 g узорка и сместити га у Кјелдалов суд. Додати 50 ml разблажене сумпорне киселине (3.2.), 10 до 15 g калијум-сулфата (3.3.) и прописану количину катализатора (3.4.). Лагано загревати да се истисне вода, кувати пажљиво 2 сата, оставити да се охлади, и разблажити са 100 до 150 ml воде. Поново охладити, суспензију квантитативно пренети у нормални суд од 250 ml, допунити до црте водом, промућкати и филтрирати кроз сув филтер у сув суд.

6.2. Анализа раствора: Одпипетирати, у складу са изабраним начином (Начин 1, 2. или 3. У Методи бр. 2.1. у Табели 1.), 50 ml, 100 ml или 200 ml добијеног раствора и дестиловати амонијак као што је описано у Методи 2.1, додавањем раствора натријум-хидроксида (3.5.) тако да је присутан у вишку.

6.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања

6.4. Провера: Пре испитивања преконтролисати исправност апаратуре и примену метода користећи аликвотни део стандардног раствора калијум-тиоцијаната (3.15.) која је приближна концентрацији азота у узорку.

7) Изражавање резултата

Резултат испитивања изразити као проценат (%) азота (N) у ђубриву узетом за испитивање.

Начин 1: (%) N = (50-A) x 0,7

Начин 2: (%) N = (50-A) x 0,7

Начин 3: (%) N = (35-A) x 0,875

Метода бр. 2.3.2. Испитивање укупног азота у калцијум-цијанамиду који садржи нитрате

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање укупног азота у калцијум-цијанамиду који садржи нитрате. Метода се примењује искључиво на калцијум-цијанамид који садржи нитрате.

2) Принцип испитивања

Кјелдалов метод није могуће директно применити на калцијум-цијанамид који садржи нитрате. Због тога се, пре Кјелдалове дигестије, нитратни азот мора редукovati до амонијака металним гвожђем и калај (II) хлоридом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

- 3.1. дестилована или деминерализована вода, у којој нема угљен-диоксида и азотних једињења;
- 3.2. сумпорна киселина ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$);
- 3.3. гвожђе у праху редуковано водоником;
- 3.4. калијум-сулфат, млевен, р.а;
- 3.5. сумпорна киселина $0,1 \text{ mol/l}$ за Начин 1. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.);
- 3.6. стандардни раствор натријум или калијум-хидроксида, $0,1 \text{ mol/l}$, без карбоната за Начин 1. (види Методу бр. 2.1.);
- 3.7. сумпорна киселина $0,2 \text{ mol/l}$ за Начин 2. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);
- 3.8. стандардни раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида, $0,2 \text{ mol/l}$, без карбоната за Начин 2. (види Методу бр. 2.1.) (1);
- 3.9. сумпорна киселина $0,5 \text{ mol/l}$ за Начин 3. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);
- 3.10. стандардни раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида, $0,5 \text{ mol/l}$, без карбоната за Начин 3. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);
- 3.11. раствори индикатора, и то:
- 3.11.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се $0,5 \text{ ml}$ (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:
- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml $0,1 \text{ mol/l}$ раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 l водом (нормални суд),
 - раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 l (нормални суд),
 - помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;
- 3.11.2. раствор индикатора метил-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити $0,1 \text{ g}$ метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно; Овај индикатор се користи у количини $4-5$ капи у недостатку претходно описаног индикатора;
- 3.12. раствор калај (II) хлорида, који се припрема на следећи начин: растворити 120 g $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ у 400 ml концентроване хлороводоничне киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) и допунити до једног литра водом; Раствор мора да буде потпуно бистар и припремљен непосредно пред употребу да би се задржала редукциона способност калај (II) хлорида;

Напомена:

Растворити $0,5 \text{ g}$ $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ у 2 ml концентроване хлороводоничне киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) и допунити до 50 ml водом. Потом додати 5 g Рошелове соли (калијум-натријум-тартарат)

и довољну количину натријум-бикарбоната (р.а.) да раствор покаже алкалну реакцију (у односу на лакмус).

Титрирати 0,1 mol/l стандардним раствором јода у присуству скроба као индикатора.

1 ml раствора јода 0,1 mol/l одговара 0,01128 g $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$.

Најмање 80% укупног азота у тако припремљеном раствору мора бити у двовалентном облику. За титрацију мора да се утроши најмање 35 ml раствора јода 0,1 mol/l.

3.13. раствор натријум-хидроксида приближно 30% ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$), без амонијака;

3.14. стандардни нитратно-амонијачни раствор, који се припрема на следећи начин: одмерити 2,5 g калијум-нитрата (р.а.) и 10,16 g амонијум-сулфата (р.а.) у нормални суд од 250 ml, Растворити у води и допунити до црте; Овај раствор садржи 0,01g/ml азота;

3.15. каменчићи за кључање опрани у хлороводоничној киселини и калцинисани.

(1) Стандардни раствори различитих концентрација могу да се користе за ретитрацију под условом да њихова запремина не буде већа од 40-45 ml.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. апаратура за дестилацију, која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине, који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1,2,3. и 4. у Методи бр. 2.1;

4.2. Кјелдалов суд, дугог врата, одговарајуће запремине,

4.3. пипете од 50 ml, 100 ml и 200 ml,

4.4. нормални суд од 250 ml.

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Припрема раствора за испитивање

Одмерити 1 g узорка са прецизношћу од 0,001 g и ставити га у Кјелдалов суд. Додати 0,5 g гвожђа у праху (3.3.) и 50 ml раствора калај (II) хлорида (3.12), промућкати и оставити да стоји 30 минута. За време стајања промућкати још неколико пута (након 10 и 20 минута). Потом додати 10 g калијум-сулфата (3.4.) и 30 ml сумпорне киселине (3.2). Кувати и посматрати пажљиво за време кувања, око један сат, да се уочи нестанак белих пара. Оставити да се охлади, и разблажити водом до око 100-150 ml. Суспензију квантитативно пренети у нормални суд од 250 ml, охладити и допунити до црте водом, промућкати и филтрирати кроз суви филтер папир у сув пријемни суд. Уместо преношења суспензије као што је то примењено у Начину

1,2. и 3. у Методи 2.1, амонијачни азот у овом раствору може да се директно дестилује, после додатка вишка натријум-хидроксида (3.13).

6.2. Анализа раствора: Одпипетирати, у складу са изабраним начином (Начин 1, 2. или 3. У Методи бр. 2.1. у Табели 1.), 50 ml, 100 ml или 200 ml добијеног раствора и дестиловати амонијак као што је описано у Методи 2.1, додавањем раствора натријум-хидроксида (3.13.) тако да је присутан у вишку.

6.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања

6.4. Провера: Пре испитивања проверити исправност апаратуре и да ли је изабрана одговарајући начин користећи стандардни раствор (3.14) који садржи амонијачни и нитратни азот у приближно једнакој количини као што се налази и у калцијум-цијанамиду који садржи нитрате. У те сврхе, ставити 20 ml стандардног раствора (3.14.) у Кјелдалов суд за дестилацију. Испитивање извршити као што је описано у тачкама 6.1. и 6.2.

7) Изражавање резултата

Резултат испитивања изразити као проценат (%) азота (N) у ђубриву узетом за испитивање.

Начин 1: (%) N = (50-A) x 0,7

Начин 2: (%) N = (50-A) x 0,7

Начин 3: (%) N = (35-A) x 0,875

Метода бр. 2.3.3. Испитивање укупног азота у уреи (карбамиду)

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање укупног азота у уреи.

Метода се примењује искључиво на уреу која не садржи нитрате.

2) Принцип испитивања

Уреа се кувањем у присуству сумпорне киселине квантитативно преводи у амонијак. Добијени амонијак се дестилује из алкалне средине, а дестилат се сакупља у вишку стандардног раствора сумпорне киселине. Вишак киселине се титрује стандардним раствором хидроксида.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода, у којој нема угљен-диоксида и азотних једињења;

3.2. сумпорна киселина (d₂₀ = 1,84 g/ml);

3.3. раствор натријум-хидроксида приближно 30% (d₂₀ = 1,33 g/ml), без амонијака;

- 3.4. сумпорна киселина 0,1 mol/l за Начин 1. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.);
- 3.5. стандардни раствор натријум или калијум-хидроксида, 0,1 mol/l, без карбоната за Начин 1. (види Методу бр. 2.1.);
- 3.6. сумпорна киселина 0,2 mol/l за Начин 2. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);
- 3.7. стандардни раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида, 0,2 mol/l, без карбоната за Начин 2. (види Методу бр. 2.1.) (1);
- 3.8. сумпорна киселина 0,5 mol/l за Начин 3. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);
- 3.9. стандардни раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида, 0,5 mol/l, без карбоната за Начин 3. (види Методу бр. 2.1, Табелу 1.) (1);
- 3.10. раствори индикатора, и то:
- 3.10.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се 0,5 ml (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:
- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml 0,1 mol/l раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 литра водом (нормални суд),
 - раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 литра (нормални суд),
 - помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;
- 3.10.2. раствор индикатора метил-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 g метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно; користи у количини 4-5 капи у недостатку претходно описаног индикатора;
- 3.11. каменчићи за кључање опрани у хлороводоничној киселини и калцинисани.
- 3.12. уреа р.а.

(1) Стандардни раствори различитих концентрација могу да се користе за ретитрацију под условом да њихова запремина не буде већа од 40-45 ml.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

- 4.1. апаратура за дестилацију која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1,2,3. и 4. у Методи бр. 2.1.);
- 4.2. пипете од 25 ml, 50 ml и 100 ml;
- 4.3. нормални суд од 500 ml.

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Припрема раствора за испитивање

Одмерити 2,5 g припремљеног узорка, са прецизношћу од 0,001 g и ставити га у Кјелдалов суд запремине 300 ml и прелити са 20 ml воде. У суд додати 20 ml концентроване сумпорне киселине (3.2.), промешати и додати неколико каменчића за кључање. Да би спречили прскање у врат суда ставити левак са дугим вратом. У почетку лагано загревати а потом постепено повећавати све док не престану да се издвајају беле паре. Охладити и разблажити са 100 – 150 ml воде. Квантитативно пренети у нормални суд од 500 ml, одбацујући евентуално настали талог. Охладити на собној температуру. Допунити до црте водом, промућкати и, ако је потребно, филтрирати кроз суви филтер папир у сув прихватни суд.

6.2. Анализа раствора: Одпипетирати, у складу са изабраним начином (Начин 1, 2. или 3. У Методи бр. 2.1. у Табели 1.), 50 ml, 100 ml или 200 ml добијеног раствора и дестиловати амонијак као што је описано у Методи 2.1, додавањем раствора натријум-хидроксида ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$) (3.3.) тако да је присутан у вишку.

6.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.4. Провера: Пре испитивања проверити исправност апаратуре и примену методе користећи аликвотни део свеже припремљеног раствора урее (3.12.).

7) Изражавање резултата

Резултат испитивања изразити као проценат (%) азота (N) у ђубриву узетом за испитивање.

Начин 1: (%) N = (50-A) x 1,12

Начин 2: (%) N = (50-A) x 1,12

Начин 3: (%) N = (35-A) x 1,40

Метода бр. 2.4. Испитивање цијанамидног азота

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање цијанимидног азота.

Метода се примењује за испитивање калцијум-цијанамида и смеше калцијум цијанамида и нитрата.

2) Принцип испитивања: Цијанамидни азот се талози као сребрни комплекс и одређује из талога методом по Кјелдалу.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

- 3.1. дестилована или деминерализована вода, у којој нема угљен-диоксида и азотних једињења;
- 3.2. глацијална сирћетна киселина;
- 3.3. раствор амонијака који садржи 10 % гаса амонијака ($d_{20} = 0,96 \text{ g/ml}$);
- 3.4. амонијачни раствор сребра (Толенсов реагенс), који се припрема на следећи начин: помешати 500 ml 10 %-тног воденог раствора сребро-нитрата (AgNO_3) са 500 ml 10 %-тног амонијака (3.3.); не излагати светлости, топлоти или ваздуху; раствор је стабилан годинама и доброг је квалитета докле год је бистар;
- 3.5. концентрована сумпорна киселина ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$);
- 3.6. калијум сулфат р.а;
- 3.7. бакар-оксид (CuO) 0,3 до 0,4 g или одговарајућа еквивалентна количина бакар-сулфат пентахидрата ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$) од 0,95 до 1,25 g за свако одређивање;
- 3.8. раствор калијум-хидроксида, приближно 30 % NaOH ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$), без амонијака;
- 3.9. раствор сумпорне киселине 0,1 mol/l;
- 3.10. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,1 mol/l;
- 3.11. раствори индикатора, и то:
- 3.11.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се 0,5 ml (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:
- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml 0,1 mol/l раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 литра водом (нормални суд),
 - раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 литра (нормални суд),
 - помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;
- 3.11.2. раствор индикатора метил-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 g метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно; користи у количини 4-5 капи у недостатку претходно описаног индикатора;
- 4.11. каменчићи за кључање опрани у хлороводоничној киселини и калцинисани;
- 4.12. калијум-тиоцијанат р.а.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

- 4.1. апаратура за дестилацију која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1,2,3. и 4. у Методи бр. 2.1.);

4.2. Штохманов нормални суд од 500 ml (Stohman);

4.3. Кјелдалов суд дугог врата, одговарајуће запремине (300-500 ml);

4.4. пипете од 50 ml;

4.5. ротациона мућкалица (35 до 40 окретаја у минути).

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Мере безбедности: При коришћењу било ког амонијачног раствора сребра морају се носити заштитне наочаре. Пажња је нарочито неопходна ако се на површини течности створи танка мембрана, јер потресом може доћи до експлозије.

6.2. Припрема раствора за испитивање: Одмерити 2,5 g припремљеног узорка са прецизношћу од 0,001 g и ставити га у мали стаклени аван. Узорак издробити три пута са водом. Воду из авана после сваког дробљења пренети у Штохманов суд од 500 ml (4.2.). Квантитативно пренети узорак у Штохманов суд од 500 ml, испрати аван, тучак и левак са водом. Допунити водом до око 400 ml. Додати 15 ml глацијалне сирћетне киселине (3.2.). Мућкати у ротационој мућкалици (4.5.) два сата. Допунити водом до 500 ml, промућкати и филтрирати. Испитивање мора бити обављено што је брже могуће.

6.3. Анализа раствора: Пренети 50 ml филтрата у чашу од 250 ml. Додати раствор амонијака (3.3.) до слабо базног и 30 ml топлог раствора сребро-нитрата у амонијаку (3.4.) да би се наталожио жути сребрни комплекс цијанамида. Оставити да стоји преко ноћи, филтрирати и испрати жути талог хладном водом до негативне реакције на амонијак. Поставити филтер и још влажни талог у Кјелдалов суд, додати 10 до 15 g калијум-сулфата (3.6.), катализатор (3.7) у прописаној количини, затим 50 ml воде и 25 ml концентроване сумпорне киселине (3.5.). Суд полако загревати и лагано га мућкати до кључања. Појачати загревање и оставити да кључа док садржај у суду не постане безбојан или светло зелен. Наставити кључање током једног сата, затим оставити да се охлади. Течност квантитативно пренети из Кјелдаловог суда у суд за дестилацију, додати неколико каменчића за кључање (3.12.) и допунити водом до запремине од око 350 ml. Промешати и охладити. Дестиловати амонијак у складу са Методом 2.1, Начин 1, додајући раствор натријум-хидроксида (3.8.) у значајном вишку.

6.4. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.4. Провера: Пре испитивања проверити исправност апаратуре и примену методе користећи аликвотни део стандардног раствора калијум-тиоцијаната (3.13.) који одговара 0,05 g азота.

7) Изражавање резултата: Резултат испитивања изразити у процентима цијанамидног азота садржаног у ђубриву за испитивање.

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

Метода бр. 2.5. Спектрофотометријско одређивање биурета у уреи

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање биурета у уреи.

Ова метода се примењује искључиво за уреу.

2) Принцип испитивања

У алкалној средини, у присуству калијум-натријум-тартарата, биурет и двовалентни бакар граде љубичасто бакарно комплексно једињење. Апсорбанца раствора се мери на таласној дужини од 546 nm.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода, у којој нема угљен-диоксида и амонијака (код овог испитивања нарочито је важан квалитет воде);

3.2. метанол;

3.3. раствор сумпорне киселине 0,1 mol/l;

3.4. раствор натријум хидроксида 0,1 mol/l;

3.5. алкални раствор калијум-натријум-тартарата, који се припрема на следећи начин: у нормалном суду од једног литра растворити 40 g натријум-хидроксида у 500 ml воде и оставити да се охлади, додати 50 g калијум-натријум-тартрата ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$), допунити до ознаке и оставити да стоји 24 сата пре употребе;

3.6. раствор бакар-сулфата, који се припрема на следећи начин: у нормалном суду од једног литра растворити 15 g бакар-сулфата пентахидрата ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) у 500 ml воде и допунити до ознаке;

3.7. свеже припремљен стандардни раствор биурета, који се припрема на следећи начин: у нормалном суду од 250 ml растворити 0,250 g чистог биурета(1) у води, допунити до 250 ml (1 ml овог раствора садржи 0,001 g биурета);

3.8. раствори индикатора, и то раствор индикатора метил-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 g метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. спектрофотометар или фотометар са филтерима, са осетљивошћу и прецизношћу који омогућавају поновљивост (2) мерења Т (транспаренца) мање од 0,5%;

4.2. нормални судови од 100 ml, 250 ml и 1000 ml;

4.3. пипете од 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml и 50 ml или бирета од 25 ml, са најмањим подеоком од 0,05 ml;

4.4. чаша од 250 ml.

(1) Биурет може бити претходно прочишћен испирањем са 10% раствором амонијака, а затим са ацетоном сушен у вакуму.

(2) Видети тачку 8. ове методе.

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Припрема калибрационе криве: Пренети аликвоте од 0 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml и 50 ml стандардног раствора биурета (3.7.) у низ од седам нормалних судова од 100 ml.

Допунити запремину водом до око 50 ml, додати једну кап индикатора (3.8.).

Ако је потребно неутрализовати са 0,1 mol/l сумпорном киселином (3.3.). Уз мешање додати 20 ml алкалног раствора тартарата (3.5.), а затим 20 ml раствора бакар-сулфата (3.6.).

Напомена: Раствори (3.5. и 3.6.) морају бити измерени прецизном биретама или пипетама. Допунити до 100 ml са дестилованом водом, промућкати и оставити да стоји 15 минута на 300C(±2). Коришћењем раствора припремљеног за калибрациону криву означеног са „0“ као слепу пробу измерити апсорбанцу сваког раствора на таласној дужини од 546 nm у кивети одговарајуће дужине. Конструисати калибрациону криву доношењем апсорбанце на ординату и одговарајуће количине биурета у милиграмима на апсцису.

6.2. Припрема раствора за испитивање: Одмерити 10 g припремљеног узорка са прецизношћу од 0,001 g у нормални суд од 250 ml, растворити га у приближно 150 ml воде и допунити до ознаке. Филтрирати ако је потребно.

Напомена 1: Ако узорак за испитивање садржи више од 0,015 g амонијачног азота, растворити га у 50 ml метанола (3.2.) у чаши од 250 ml. Смањити запремину упаравањем на око 25 ml. Квантитативно пренети у нормални суд од 250 ml. Допунити водом до ознаке и, ако је потребно, филтрирати кроз сув набрани филтер папир у сув прихватни суд.

Напомена 2: Уклонити опалесценцију: ако су присутне колоидне честице могу настати сметње током филтрирања. Раствор за испитивање се у том случају припрема на следећи начин: растворити узорак за испитивање у 150 ml воде, додати 2 ml хлороводоничне киселине 1 mol/l и раствор филтрирати кроз двоструко набрани врло фини филтер папир у нормални суд од 250 ml. Испрати филтер папир водом и допунити запремину. Наставити поступак у складу са методом описаном у тачки 6.3.

6.6. Анализа раствора: Према претпостављеном садржају биурета одпипетирати 25 – 50 ml раствора добијеног у тачки 6.2, у нормални суд од 100 ml и неутралисати, ако је потребно, са 0,1 mol/l реагенса (3.3. или 3.4.) користећи метил-црвено као индикатор. Додати 20 ml

алкалног раствора калијум-натријум-тартарата (3.5.) и 20 ml раствора бакра (3.6.) са пипетом исте тачности као приликом цртања калибрационе криве. Допунити запремину, снажно промућкати и оставити да стоји 15 минута на 300C (±2). Урадити фотометријско мерење и израчунати количину биурета у уреи.

7) Изражавње резултата: (%) биурета = $(C \times 2,5) / V$, где је:

C – маса биурета у милиграмима очитана са калибрационог графика,

V – запремина аликвота.

8) Додатак

Ако је „J0” интензитет емитовања монохроматског зрачења (одређене таласне дужине) пре проласка кроз транспарентно (прозирно) тело, а „J” интензитет емитовања након пролаза, онда је:

Транспаренца (пропустљивост)	$T = J / J_0$
Непрозирност	$O = J_0 / J$
Апсорбанца	$E = \log O$
Апсорбанца по јединици оптичког пута	$k = E / s$
Коефицијент специфичне апсорбанције	$K = E / (c \times s)$

где је:

s – дебљина слоја у сантиметрима;

c – концентрација у милиграмима по литри;

k – одређени фактор за сваку супстанцу по Ламбер-Беровом закону (Lambert-Beer).

Метода бр. 2.6. Испитивање различитих облика азота у истом узорку

Метода бр. 2.6.1. Одређивање различитих облика азота у истом узорку у ђубривима која садрже азот као нитратном, амонијачном, амидном и цијанамидном облику

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање једног облика азота у присуству било ког другог облика азота.

Ова метода се примењује на сва неорганска ђубрива утврђена прописом којим се уређује разврставање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта.

2) Принцип испитивања

2.1. Укупни растворљиви и нерастворљиви азот: Примењује за ђубрива која садрже калцијум цијанамид.

2.1.1. У одсуству нитрата испитни узорак се минерализује разградњом по Кјелдалу.

2.1.2. У присуству нитрата испитни узорак се, после редукције металним гвожђем и калај хлоридом, минерализује разградњом по Кјелдахлу.

У оба случаја амонијак се одређује по Методи 2.1.

Напомена: Уколико се испитивањем утврди да је садржај нерастворљивог азота већи од 0,5 %, закључује се да ђубриво садржи и друге облике нерастворљивог азота који нису утврђени прописом којим се уређује разврставање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта.

2.2. Облици растворљивог азота: Следећа испитивања се примењују на различите аликвотне делове узете из истог раствора узорка:

2.2.1. Укупни растворљиви азот:

2.2.1.1. У одсуству нитрата: директном разградњом по Кјелдалу,

2.2.1.2. У присуству нитрата: разградњом по Кјелдалу у аликвотном делу раствора после редукције по Улшу (Ulsch), а амонијак се одређује као што је описано у Методи бр. 2.1;

2.2.2. Укупни растворљиви азот без нитратног облика: разградњом по Кјелдалу после уклањања нитратног азота са гвожђе-сулфатом у киселој средини, а амонијак се одређује као што је описано у Методи бр. 2.1;

2.2.3. Нитратни азот из разлике:

2.2.3.1. У одсуству калцијум цијанамида: између 2.2.1.2. и 2.2.2. или између укупно растворљивог азота (2.2.1.2.) и збира амонијачног азот и амидног азота (2.2.4 + 2.2.5.),

2.2.3.2. У присуству калцијум цијанамида: између 2.2.1.2. и 2.2.2. или између 2.2.1.2. и збира 2.2.4. + 2.2.5. + 2.2.6.;

2.2.4. Амонијачни азот:

2.2.4.1. Само у присуству амонијачног азота и амонијачног и нитратног азота: примењујући Методу бр. 1,

2.2.4.2. У присуству амидног азота и/или цијанамидног азота: хладном дестилацијом лагано базног раствора, амонијак се веже у стандардном раствору сумпорне киселине и одређује према Методи бр. 2.1;

2.2.5. Амидни азот:

2.2.5.1. Превођењем помоћу уреазе у амонијак који је титрује стандардним раствором хлороводоничне киселине, или

2.2.5.2. Гравиметријски са ксантхидролом: без велике грешке може се користити маса исталоженог биурета за прерачунавање у амидни азот јер је његов садржај релативно низак према апсолутној вредности у сложеним ђубривима, или

2.2.5.3. Из разлике према следећој табели:

Случај	Нитратни азот	Амонијачни азот	Цијанамидни азот	Разлика
1	Није присутан	Присутан	Присутан	(2.2.1.1.) – (2.2.4.2 + 2.2.6)
2	Присутан	Присутан	Присутан	(2.2.2.) – (2.2.4.2. + 2.2.6.)
3	Није присутан	Присутан	Није присутан	(2.2.1.1.) – (2.2.4.2.)
4	Присутан	Присутан	Није присутан	(2.2.2.) – (2.2.4.2.)

2.2.6. Цијанамидни азот исталожен у облику сребрног једињења, а азот се у талогу одређује по Кјелдааловој методи.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода;

3.2. калијум сулфат р.а;

3.3. гвожђе у праху редуковано водоником (прописана количина гвожђа мора бити таква да може да редукује најмање 50 mg нитратног азота);

3.4. калијум тиоцијанат р.а;

3.5. калијум нитрат р.а;

3.6. амонијум сулфат р.а;

3.7. уреа р.а;

3.8. разблажени раствор сумпорне киселине 1:1, који се добија мешањем једне запремине сумпорне киселине ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) са једном запремином воде;

3.9. стандардни раствор сумпорне киселине: 0,2 mol/l;

3.10. концентровани раствор натријум-хидроксида (водени раствор приближно 30% (w/v) NaOH, без амонијака);

3.11. стандардни раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида: 0,2 mol/l, без карбоната;

3.12. раствор калај-хлорида, који се припрема на следећи начин: у 400 ml концентроване хлороводоничне киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) растворити 120 g $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и допунити водом

до једног литра; раствор мора бити савршено бистар и свеже припремљен непосредно пре употребе;

Напомена:

Од великог је значаја проверити моћ редукције калај-хлорида.

Растворити 0,5 g $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ у 2 ml концентроване хлороводоничне киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) и допунити до 50 ml водом. Потом додати 5 g Рошелове соли (калијум-натријум-тартарат) и довољну количину натријум-бикарбоната (р.а.) да раствор покаже алкалну реакцију (у односу на лакмус).

Титрирати 0,1 mol/l стандардним раствором јода у присуству скроба као индикатора.

1 ml раствора јода 0,1 mol/l одговара 0,01128 g $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$.

Најмање 80% укупног азота у тако припремљеном раствору мора бити у двовалентном облику. За титрацију мора да се утроши најмање 35 ml раствора јода 0,1 mol/l.

3.13. сумпорна киселина ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$);

3.14. разблажена хлороводонична киселина, која се добија мешањем једне запремине хлороводоничне киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са једном запремином воде;

3.15. сирћетна киселина од 96 до 100%;

3.16. раствор сумпорне киселине који садржи приближно 30% H_2SO_4 (w/v);

3.17. гвожђе сулфат, кристални, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$;

3.18. стандардни раствор сумпорне киселине 0,1 mol/l;

3.19. октил алкохол;

3.20. засићен раствор калијум-карбоната;

3.21. стандардни раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,1 mol/l, без карбоната;

3.22. засићен раствор баријум-хидроксида;

3.23. раствор натријум-карбоната 10 % (w/v);

3.24. хлороводонична киселина 2 mol/l;

3.25. стандардни раствор хлороводоничне киселине 0,1 mol/l;

3.26. раствор уреазе, који се припрема на следећи начин: суспендовати 0,5 g активне уреазе у 100 ml дестиловане воде; користећи хлороводоничну киселину 0,1 mol/l (3.25.), подесити рН на 5,4 (мерено рН-метром);

3.27. ксантхидрол: 5% раствор у етанолу или метанолу (3.32.) (не користити производе који имају висок садржај нерастворљивих материја); раствор се може чувати три месеца у добро затвореној боци, заштићеној од светлости;

3.28. бакар оксид (CuO): 0,3-0,4 g према процени или одговарајућа количина бакар-сулфат пентахидрата (CuSO₄ × 5H₂O) (0,95-1,25 g) по појединачном одређивању;

3.29. каменчићи за кључање опрани у хлороводоничној киселини и калцинисани;

3.30. раствори индикатора, и то:

3.30.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се 0,5 ml (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:

- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml 0,1 mol/l раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 литра водом (нормални суд),

- раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 литра (нормални суд),

- помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;

3.30.2. раствор индикатора метил-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 g метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно; користи у количини 4-5 капи у недостатку претходно описаног индикатора;

3.31. индикатор папир: литмус бромотимол-плаво (или други папири осетљиви на рН од 6 до 8);

3.32. етанол или метанол: раствор 95%.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. апаратура за дестилацију, која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине, који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1,2,3. и 4. у Методи бр. 2.1;

4.2. апаратура за одређивање амонијачног азота према аналитичкој техници 6.2.5.3. (Слика 6), а која се састоји од стаклене посуде посебног облика која је на врху спојена са распрскивачем и са усправном цеви за увођење ваздуха. Цевии могу бити повезане са судом помоћу једноставног бушног гуменога запущача. Веома је битно користити одговарајући облик врха цеви којом се уводи ваздух, како би мехурићи гаса били прецизно проведени кроз раствор у суду у којој се апсорбују. Најбољи механизам је облик печурке са спољашњим пречником од 20 mm и шест отвора од 1 mm око ивице спољне стране;

4.3. апаратура за одређивање азота по методи уреазе, а према аналитичкој техници 6.2.6.1. (Слика 7), а која се састоји од ерленмајера од 300 ml, са левком за одвајање и малим апсорбером;

4.4. ротациона мућкалица (35 до 40 обртаја у минути);

4.5. рН-метар

4.6. пећ за жарење са подешавањем температуре;

4.7. стаклени прибор:

- пипете од 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml и 100 ml,

- Кјелдалов суд дугог врата од 300 ml, 500 ml и 700 ml,

- нормални судови од 100 ml, 250 ml, 500 ml и 1000 ml,

- левак са синтерованим стаклом порозности 5-15 μ ,

- аван.

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

б) Аналитичка техника

6.1. Укупни растворљиви и нерастворљиви азот

6.1.1. У одсуству нитрата

6.1.1.1. Разградња: Одмерити количину узорка, са тачношћу од 0,001 g, која садржи највише 100 mg азота. Ставити га у апарат за дестилацију (4.1.). Додати 10 до 15 g калијум-сулфата (3.2.), катализатор (3.28) и неколико каменчића за кључања (3.29.). Затим додати 50 ml разблажене сумпорне киселине (3.8.) и снажно промућкати. Полако загревати, уз повремено мешање, док не престане настајање пене. Затим загревати тако да течност константно кључа, оставити да кључа један сат након што раствор постане бистар, спречавајући да се било која органска материја залепи за зидове суда. Оставити да се охлади. Пажљиво додати око 350 ml воде уз стално мешање. Водити рачуна да разлагање буде у потпуности завршено. Оставити да се суд охлади и повезати га са апаратуром за дестилацију (4.1.).

6.1.1.2. Дестилација амонијака: Отпипетирати 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине 0,2 mol/l (3.9.) у суд за хватање дестилата. Додати индикатор (3.30.1. или 3.30.2.). Водити рачуна да је врх кондензатора најмање 1 cm испод нивоа раствора. Предузети све неопходне мере како би се спречио губитак амонијака, пажљиво додати довољно концентрованог раствора натријум-хидроксида (3.10.) у дестилациони суд како би се добила јако алкална течност (120 ml је углавном довољно; проверити додатком пар капи фенофталеина; ма крају дестилације раствор у суду и даље мора бити јако алкалан). Подесити загревање тако да се дестилује 150 ml за пола сата. Тестирати са индикатор папиром (3.31.) да ли је дестилација завршена. Уколико није, дестиловати још 50 ml и поновити тест све док индикатор папир (3.31) не покаже неутралну реакцију. Дестиловати још неколико минута са кондензатором подигнутим неколико mm изнад нивоа раствора. Вишак киселине титрирати стандардним раствором натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l (3.11) док индикатор не промени боју.

6.1.1.3. Слепа проба: Урадити слепоу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.1.1.4. Изражавање резултата:

(%) $N = [(a - A) \times 0,28] / M$, где је:

a – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,2 mol/l, који се користи као слепа проба, када је у посуду за хватање дестилата (4.1) пипетирано 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине концентрације 0,2 mol/l (3.9.),

A – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l, коришћеног за испитивање,

M – маса узорка за испитивање, у грамима.

6.1.2. У присуству нитрата

6.1.2.1. Испитни узорак: Одмерити количину узорка, са прецизношћу од 0,001 g, која не сме да садржи више од 40 mg нитратног азота.

6.1.2.2. Редукција нитрата: У малом авану измешати узорак за испитивање са 50 ml воде. Пренети са минималном количином воде у Кјелдалов суд од 500 ml. Додати 5 g редукованог гвожђа (3.3.) и 50 ml раствора калај-хлорида (3.12.). Промућкати и оставити да стоји пола сата. За време стајања промућкати на сваких 10 минута.

6.1.2.3. Кјелдалово разлагање: Додати 30 ml сумпорне киселине (3.13.), 5 g калијум-сулфата (3.2.), прописану количину катализатора (3.28.) и неколико каменчића за кључање (3.29.). Полако загревати суд који је благо искошен. Постепено појачавати загревање и често мућкати раствор како би се осигурало да је смеша суспендована: течност тамни, а затим се бистри са формирањем жуто-зеленог анхидрованог, суспендованог гвожђе-сулфата. Затим наставити са загревањем још један сат да се добије бистри раствор, одржавајући лагано кључање. Оставити да се охлади. Пажљиво разблажити садржај суда са мало воде и додавати воду у малим порцијама, тако да укупна садржај воде не пређе 100 ml. Промешати и квантитативно пренети садржај суда у нормални суд од 500 ml. Допунити водом до ознаке, промућкати и филтрирати кроз сув филтер у сув прихватни суд.

6.1.2.4. Анализа раствора: Отпипетирати аликвотни део који садржи највише 100 mg азота у суд апаратуре за дестилацију (4.1.). Разблажити до приближно 350 ml дестилованом водом, додати неколико каменчића за кључање (3.29.), повезати суд са дестилационом апаратуром и наставити одређивање као што је описано у тачки 6.1.1.2.

6.1.2.5. Слепа проба: Урадити слепоу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.1.2.6. Изражавање резултата:

(%) $N = [(a - A) \times 0,28] / M$, где је:

а – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,2 mol/l, који се користи као слепа проба, када је у посуду за хватање дестилата (4.1) пипетирано 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине концентрације 0,2 mol/l (3.9.),

А – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l, коришћеног за испитивање,

М – маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотноме делу узета из тачке 6.1.2.4.

6.2. Облици растворљивог азота

6.2.1. Припрема раствора за испитивање: Одмерити 10 g узорка са прецизношћу 1 mg и ставити га у нормални суд од 500 ml.

6.2.1.1. Ако ђубриво не садржи цијанамидни азот: Додати у суд 50 ml воде и 20 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.14.). Промућкати и оставити да стоји све до престанка стварања угљен-диоксида. Затим додати 400 ml воде и мућкати пола сата на ротационој мућкалици (4.4). Допунити запремину водом, промућкати и филтрирати кроз сув филтер папир у сув прихватни суд.

6.2.1.2. Ако ђубриво садржи цијанамидни азот: Додати у суд 400 ml воде и пар капи метил-црвеног (3.30.2). Ако је потребно, раствор закиселити сирћетном киселином (3.15.), додавањем 15 ml сирћетне киселине. Мућкати два сата на ротационој мућкалици (4.4). Уколико је потребно, поново закиселити раствор током поступка користећи сирћетну киселину (3.15.). Допунити запремину водом, промућкати и филтрирати кроз сув филтер папир у сув прихватни суд и одмах одредити цијанамидни азот.

У оба случаја одређивање различитих облика растворног азота спровести у истом дану када је направљен раствор, почевши од цијанамидног и амидног азота, ако су присутни.

6.2.2. Укупно растворљиви азот

6.2.2.1. У одсуству нитрата: Одпипетирати аликвотни део филтрата (6.2.1.1. или 6.2.1.2.) који не садржи више 100 mg азота у Кјелдалов суд од 300 ml. Додати 15 ml концентроване сумпорне киселине (3.13.), 0,4 g бакар-оксида или 1,25 g бакар-сулфата (3.28.) и неколико каменчића за кључање (3.29.). Полако загревати да би разлагање почело, а затим повећати температуру док течност не постане безбојна или благо зеленкаста, а до престанка развијања белих испарења. Након хлађења квантитативно пренети раствор у дестилациони суд, разблажити до приближно 500 ml водом и додати неколико каменчића за кључање (3.29.). Спојити суд са дестилационом апаратуром (4.1.) и наставити одређивање као што је описано у тачки 6.1.1.2.

6.2.2.2. У присуству нитрата: Пренети прецизном пипетом у ерленмајер од 500 ml, аликвотни део филтрата (6.2.1.1. или 6.2.1.2.) који не садржи више од 40 mg нитратног азота. У овој фази испитивања укупна количина азота није важна. Додати 10 ml 30% раствора сумпорне киселине (3.14.), 5 g редукованог гвожђа (3.3.) и одмах поклопити ерленмајер са сахатним стаклом. Полако загревати док реакција не постане постојана, али не и бурна. Тада прекинути загревање и оставити суд најмање три сата на собној температури. Помоћу воде квантитативно пренети течност у нормални суд од 250 ml, остављајући по страни нерастворено гвожђе, затим

допунити водом до ознаке. Добро промућкати и одпипетирати аликвот који садржи највише 100 mg азота у Кјелдалов суд од 300 ml азота. Додати 15 ml концентроване сумпорне киселине (3.13.), 0,4 g бакар-оксида или 1,25 g бакар-сулфата (3.28.) и неколико каменчића за кључање (3.29.). Полако загревати да би разлагање почело, а затим повећати температуру док течност не постане безбојна или благо зеленкаста, а бела испарења јасно видљива. Након хлађења квантитативно пренети раствор у дестилациони суд, разблажити до око 500 ml са водом и додати неколико каменчића за кључање (3.29.). Спојити суд са дестилационом апаратуром (4.1.) и наставити одређивање као што је описано у тачки 6.1.1.2.

6.2.2.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.2.2.4. Изражавање резултата:

(%) $N = [(a - A) \times 0,28] / M$, где је:

a – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,2 mol/l, који се користи као слепа проба, када је у посуду за хватање дестилата (4.1) пипетирано 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине концентрације 0,2 mol/l (3.9.),

A – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l, коришћеног за испитивање,

M – маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотном делу узета из тач. 6.2.2.1 или 6.2.2.2.

6.2.3. Укупно растворљиви азот са изузетком нитратног азота

Одпипетирати аликвотни део филтрата (6.2.1.1. или 6.2.1.2.) која не садржи више од 50 mg азота, који се треба одредити, у Кјелдалов суд од 300 ml. Разблажити до 100 ml водом, додати 5 g гвожђе (II)-сулфата (3.17.), 20 ml концентроване сумпорне киселине (3.13.) и неколико каменчића за кључање (3.29.). У почетку загревати полако, а затим загревање појачати до појаве белих испарења. Наставити разградњу још 15 минута. Зауставити загревање, додати бакар-оксид (3.28.) као катализатор и одржавати температуру тако да се бела испарења појављују у наредних 10 до 15 минута. После хлађења квантитативно пренети садржај Кјелдаловог суда у дестилациону апаратуру (4.1). Разблажити до око 500 ml водом и додати неколико каменчића за кључање (3.29.). Повезати суд на дестилациону апаратуру и наставити одређивање као што је описано у тачки 6.1.1.2.

6.2.3.1. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.2.3.2. Изражавање резултата:

(%) $N = [(a - A) \times 0,28] / M$, где је:

a – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,2 mol/l, који се користи као слепа проба, када је у посуду за хватање дестилата (4.1) пипетирано 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине концентрације 0,2 mol/l (3.9.),

A – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l, коришћеног за испитивање,

M – маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотноме делу узетом за одређивање.

6.2.4. Нитратни азот

6.2.4.1. У одсуству калцијум-цијанамида: Добија се из разлике резултата добијених у тачкама 6.2.2.4. и 6.2.3.2. и/или резултата добијеног у тачки 6.2.2.4. и збира резултата добијених у тачкама (6.2.5.2. или 6.2.5.5.) и (6.2.6.3. или 6.2.6.5. или 6.2.6.6.).

6.2.4.2. У присуству калцијум-цијанамида: Добија се из разлике резултата добијених у тачкама 6.2.2.4. и 6.2.3.2. и између резултата добијеног у тачки 6.2.2.4. и збира резултата добијених у тачки (6.2.5.5.), тачки (6.2.6.3. или 6.2.6.5. или 6.2.6.6.) и тачки (6.2.7.).

6.2.5. Амонијачни азот

6.2.5.1. Само у присуству амонијачног азота и амонијачног плус нитратног азота: Одпипетирати аликвотни део филтрата (6.2.1.1.) који садржи не више од 100 mg амонијачног азота у суд дестилационе апаратуре (4.1.). Додати воде да би се добила укупна запремина од око 350 ml и неколико каменчића за кључање (3.29.) да би се омогућило кључање. Повезати суд на дестилациону апаратуру, додати 20 ml раствора натријум-хидроксида (3.10.) и дестиловати као што је описано у тачки 6.1.1.2.

6.2.5.2. Изражавање резултата:

(%) N (амонијачни) = [(a – A) x 0,28] / M, где је:

a – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,2 mol/l, који се користи као слепа проба, када је у посуду за хватање дестилата (4.1) пипетирано 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине концентрације 0,2 mol/l (3.9.),

A – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l, коришћеног за испитивање,

M – маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотноме делу узетом за одређивање.

6.2.5.3. У присуству карбамидног азота (уреа) и/или цијанамида: У сув суд апаратуре (4.2) отпипетирати аликвотни део филтрата (6.2.1.1. или 6.2.1.2.) који садржи не више од 20 mg амонијачног азота. Затим склопити апаратуру. У ерленмајер од 300 ml, отпипетирати 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине 0,1 mol/l (3.18.) и довољно дестиловане воде да се добије ниво течности отприлике 5 cm изнад отвора доводне цеви. Кроз грлић са стране реакционог суда додати дестиловане воде до отприлике 50 ml. Промешати, а да би се избегло стварање пене током аерације, додати неколико капи октил алкохола (3.19.). Затим раствор учинити алкалним додавањем 50 ml засићеног раствора калијум-карбоната (3.20.) и одмах почети одстрањивање амонијака из хладне суспензије. Потребно је снажно струјање ваздуха (брзина протока око 3 литре у минути) који је предходно пречишћен проласком кроз

испиранице које садрже разблажену сумпорну киселину и разблажени натријум-хидроксид. Уместо коришћења компримованог ваздуха могуће је радити под вакуумом (водена пумпа) под условом да је улазна цев повезана са пријемним судом за добијање амонијака натраг тако да је непропусна за ваздух. Уклањање амонијака је углавном готово након три сата. Међутим, потребно је то проверити променом прихватног суда. Када је поступак завршен, одвојити суд од апаратуре, опрати врх цеви и странице суда са мало дестиловане воде. Титрирати вишак киселине стандардним раствором натријум-хидроксида 0,1 mol/l (3.21.) док индикатор не посиви (3.30.1.).

6.2.5.4. Слепа проба: Урадити слепо пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.2.5.5. Изражавање резултата:

(%) N (амонијачни) = $[(a - A) \times 0,14] / M$, где је

a – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,2 mol/l, који се користи као у слепој проби када је у ерленмајеру од 300 ml (4.2.) одпипетирано 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине концентрације 0,1 mol/l (3.18.),

A – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l, коришћеног за испитивање,

M – маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотноме делу узетом за одређивање.

6.2.6. Амидни азот (уреа)

6.2.6.1. Метод уреазе: У нормални суд од 500 ml отпипетирати аликвотни део филтрата (6.2.1.1. или 6.2.1.2.) који не садржи више од 250 mg амидног азота. За таложење фосфата додати мало засићеног раствора баријум-хидроксида (3.22.) све до престанка таложења. Затим уклонити вишак баријумових јона (и неких растворних калцијумових јона) додатком 10% раствора натријум-карбоната (3.23). Оставити да се исталожи и проверити да ли је дошло до потпуног таложења. Допунити до ознаке, промућкати и филтрирати кроз наборани филтер папир. Отпипетирати 50 ml филтрата у ерленмајер од 300 ml (4.3). Заокиселити филтрат хлороводоничном киселином 2 mol/l (3.24.) све док се не добије рН 3, измерен помоћу рН-метра (4.5.). Затим повисити рН до 5,4 додавањем натријум-хидроксида 0,1 mol/l (3.21.).

Да се избегне губитак амонијака током разлагања помоћу уреазе, затворити ерленмајер са стакленим чепом са засебном одводном цеви и малим апсорбером у којем је тачно 2 ml стандардног раствора хлороводоничне киселине 0,1 mol/l (3.25.). Увести кроз левак за одвајање 20 ml раствора уреазе (3.26.) и оставити да одстоји један сат на 20 до 25 0C. Затим отпипетирати 25 ml стандардног раствора хлороводоничне киселине 0,1 mol/l (3.25.) у левак за одвајање, испустити раствор а затим испрати са мало воде.

На исти начин квантитативно пренети садржај апсорбера у раствор који се налази у ерленмајеру. Титрирати вишак киселине стандардним раствором натријум-хидроксида 0,1 mol/l (3.21.) све док се не добије до рН 5,4, измерен рН-метром.

6.2.6.2. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.2.6.3. Изражавање резултата:

(%) N (амидни) = [(a – A) x 0,14] / M, где је

a – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,1 mol/l, који се користи за слепу пробу, која је направљена под истим условима као и узорак за испитивање,

A – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,1 mol/l, коришћеног за испитивање,

M – маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотном делу узетом за одређивање.

6.2.6.4. Гравиметријска метода са ксантхидролом: У чашу од 250 ml, одпипетирати аликвотни део филтрата (6.2.1.1. или 6.2.1.2.) који не садржи више од 20 mg урее. Додати 40 ml сирћетне киселине (3.15.). Мешати стакленим штапићем један минут, оставити да се исталожи пет минута. Филтрирати на равној подлози у чашу од 100 ml, испрати са неколико ml сирћетне киселине (3.15.), затим филтрату додати, кап по кап, 10 ml ксантхидрола (3.27.), непрекидно мешајући стакленим штапићем. Оставити да одстоји док се не појави талог, тада мешати поново један до два минута. Оставити да одстоји 90 минута. Филтрирати кроз левак од синтерованог стакла, претходно осушен и измерен, лагано притискајући левак на доле. Испрати 3 пута са по 5 ml етанола (3.32.) не покушавајући да се уклони сва сирћетна киселина. Ставити у сушницу и држати на температури од 1300C сат времена (температура не сме да прелази 1450C). Оставити да се охлади у десикатору и измерити.

6.2.6.5. Изражавање резултата:

(%) N (амидни) + биурет = (6,67 x m1) / M2, где је:

m1 – маса талогa у грамима,

M2 – маса узорка у грамима, присутног у аликвотном делу узетом за испитивање.

Корекција за слепу пробу. Биурет може бити изражен као амидни азот без неке велике грешке, јер је његов садржај мали у апсолутној вредности у сложеним ђубривима.

6.2.6.6. Метода разлике: Азот у амидном облику такође се може израчунати према следећој табели:

Случај	Нитратни азот	Амонијачни азот	Цијанамидни азот	N у облику урее
--------	---------------	-----------------	------------------	-----------------

1	Није присутан	Присутан	Присутан	(6.2.2.4.) - (6.2.5.5. + 6.2.7.)
2	Присутан	Присутан	Присутан	(6.2.3.2.) - (6.2.5.5. + 6.2.7.)
3	Није присутан	Присутан	Није присутан	(6.2.2.4.) - (6.2.5.5.)
4	Присутан	Присутан	Није присутан	(6.2.3.2.) - (6.2.5.5.)

6.2.7. Цијанамидни азот

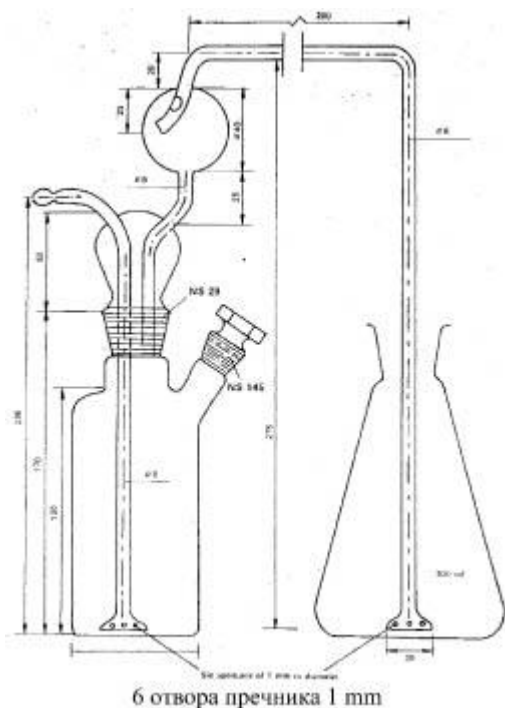
Узети један аликвотни део филтрата (6.2.1.2.), који садржи 10-30 mg цијанамидног азота и ставити га у чашу од 250 ml. Наставити испитивање према Методи бр. 2.4.

7) Провера резултата

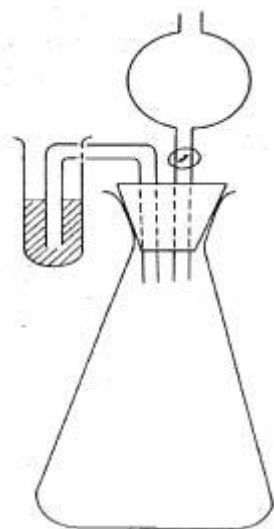
7.1. У одређеним случајевима може доћи до разлике између укупног азота добијеног директним путем из измереног узорка (6.1.) и укупно растворљивог азота (6.2.2.). Међутим, разлика не сме бити већа од 0,5%. Уколико то није случај, ђубриво садржи и друге облике нерастворљивог азота који нису утврђени прописом којим се уређује разврставање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта.

7.2. Пре сваког испитивања проверити исправност апаратуре и да ли је исправна примена метода која се користи, стандардним раствором који укључује различите облике азота у односима приближно оним у испитном узорку. Стандардни раствор се припрема из стандардног раствора калијум-тиоцијаната (3.4.), калијум-нитрата (3.5.), амонијум-сулфата (3.6.) и урее (3.7.).

Слика 6. Апаратура за одређивање амонијачног азота (6.2.5.3.)



Слика 7. Апаратура за одређивање амидног азота (6.2.6.1)



Метода бр. 2.6.2. Одређивање различитих облика азота у ђубривима која садрже азот као нитратни, амонијачни и амидни азот

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање различитих облика азота у ђубривима која садрже азот само у нитратном, амонијачном и амидном облику.

Ова метода се примењује на неорганска ђубрива утврђена прописом којим се уређује разврставање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта, а која садрже искључиво нитратни, амонијачни и амидни азот.

2) Принцип испитивања: У различитим деловима истог раствора узорка врше се следећа одређивања:

2.1. Укупни растворљиви азот

2.1.1. У одсуству нитрата: Директном разградњом раствора по Кјелдалу, а амонијак се одређује као што је описано у Методи бр. 2.1;

2.1.2. У присуству нитрата: Разградњом по Кјелдалу у аликвотном делу из раствора након редукције по Улшу, а амонијак се одређује као што је описано у Методи 2.1.

2.2. Укупни растворљиви азот, осим нитратног азота: Разградњом по Кјелдалу након уклањања нитратног азота у киселој средини помоћу гвожђе (II)-сулфата, а амонијак се одређује као што је описано у Методи бр. 2.1.

2.3. Нитратни азот: Из разлике између 2.1.2. и 2.2. или између укупно растворљивог азота (2.1.2.) и збира амонијачног и амидног азота (2.4. + 2.5.).

2.4. Амонијачни азот: Хладном дестилацијом након благе алкализације, а амонијак се хвата у раствору сумпорне киселине и одређује као што је описано у Методи бр. 2.1.

2.5. Амидни азот:

3.5.1. превођењем помоћу уреазе у амонијак који се одређује титрацијом стандардним раствором хлороводоничне киселине или

3.5.2. гравиметријски са ксантхидролом; може се користити исталожени биурет изражен као амидни азот са малом грешком, јер је његов садржај релативно низак према апсолутној вредности у сложеним ђубривима или

3.5.3. из разлике, пратећи табелу:

Случај	Нитратни азот	Амонијачни азот	Разлика
1	Није присутан	Присутан	(2.1.1.) - (2.4.)
2	Присутан	Присутан	(2.2.) - (2.4.)

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода;

3.2. калијум-сулфат р.а;

3.3. гвожђе р.а, редуковано водоником (назначена количина гвожђа мора да редукује најмање 50 mg нитратног азота);

3.4. калијум-нитрат р.а;

3.5. амонијум-сулфат р.а;

3.6. уреа р.а;

3.7. раствор сумпорне киселине: 0,2 mol/l;

3.8. концентровани раствор натријум-хидроксида: приближно 30% (w/v), без амонијака;

3.9. раствор натријум-хидроксида или калијум-хидроксида: 0,2 mol/l, без карбоната;

3.10. сумпорна киселина густина (d₂₀ = 1,84 g/ml)

3.11. разблажена хлороводонична киселина која се добија међањем једне запремине хлороводонићне киселине (d₂₀ = 1,18 g/ml) са једном запремином воде;

3.12. сирћетна киселина: 96 до 100%;

3.13. раствор сумпорне киселине, приближно 3 % H₂SO₄ (w/v), без амонијака;

3.14. гвожђе (II)-сулфат, кристални (FeSO₄ x 7H₂O);

3.15. стандардни раствор сумпорне киселине: 0,1 mol/l;

- 3.16. октил алкохол;
- 3.17. засићени раствор калијум-карбоната;
- 3.18. натријум или калијум-хидроксид: 0,1 mol/l;
- 3.19. засићени раствор баријум-хидроксида;
- 3.20. раствор натријум-карбоната: 10% (w/v);
- 3.21. хлороводонична киселина: 2 mol/l;
- 3.22. раствор хлороводоничне киселине: 0,1 mol/l;
- 3.23. раствор уреазе, која се припрема на следећи начин: направити суспензију од 0,5 g активне уреазе у 100 ml дестиловане воде користећи 0,1 mol/l хлороводоничну киселину (3.22.), подесити рН на 5,4, измерену рН-метром;
- 3.24. ксантхидрол: 5% раствор у етанолу или метанолу (3.29.) (не користити производе који имају висок садржај нерастворљивих материја); раствор се може чувати три месеца у добро затвореној боци, заштићеној од светлости;
- 3.25. катализатор: 0,3-0,4 g бакар-оксида (CuO) по одређивању или одговарајућа количина бакар-сулфата пентахидрата (CuSO₄ × 5H₂O), и то 0,95-1,25 g по одређивању;
- 3.26. каменчићи за кључање, опрани у хлороводоничној киселини и калцинисани;
- 3.27. раствори индикатора, и то:
- 3.27.1. мешовити индикатор, који има љубичасту боју у киселој, сиву у неутралној и зелену у базној средини, користи се 0,5 ml (10 капи) по испитивању, а припрема се на следећи начин:
- раствор А: растворити 1 g метил-црвеног у 37 ml 0,1 mol/l раствора натријум-хидроксида и допунити до 1 литра водом (нормални суд),
 - раствор Б: растворити 1 g метилен-плавог у води и допунити до 1 литра (нормални суд),
 - помешати 1 запремину раствора А са две запремине раствора Б;
- 3.27.2. раствор индикатора метил-црвено, који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 g метил-црвеног у 50 ml 95% етанола, допунити до 100 ml водом (нормални суд) и филтрирати ако је потребно; користи у количини 4-5 капи у недостатку претходно описаног индикатора;
- 3.28. индикатор папир: литмус бромотимол-плаво (или други папири осетљиви на рН од 6 до 8);
- 3.29. етанол или метанол: раствор 95%.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. апаратура за дестилацију, која се састоји од балона са округлим дном погодне запремине, који је повезан са кондензатором са хватачем капи (различити типови апаратура који се препоручују за одређивање дати су на сликама 1,2,3. и 4. у Методи бр. 2.1;

4.2. апаратура за одређивање амонијачног азота – тач. 6.5.1. (видети Методу бр. 2.6.1. и Сliku 6.);

4.3. апаратура за одређивање азота по методи уреазе – тач. 6.6.1. (видети Методу бр. 2.6.1. и Сliku 7.);

4.4. ротациона мућкалица (35 до 40 обртаја у минути);

4.5. рН-метар;

4.6. стаклени прибор:

- пипете од 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml и 100 ml,

- Кјелдалов суд дугог врата од 300 ml и 500 ml,

- нормални судови од 100 ml, 250 ml, 500 ml и 1000 ml,

- левак са синтерованим стаклом, порозности 5-15 μ ,

- аван.

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Методе

6.1. Припрема раствора за испитивање: Одмерити 10 g узорка са прецизношћу од 1 mg и пренети га у нормални суд од 500 ml. Додати 50 ml воде и затим 20 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.11.). Промућкати. Оставити да одстоји док год се не престане ослобађање угљен-диоксида. Додати 400 ml воде, мућкати пола сата на мућкалици (4.4.), допунити водом до ознаке, хомогенизовати и филтрирати кроз сув филтер папир у сув прихватни суд.

6.2. Укупни азот

6.2.1. У одсуству нитрата: Одпипетирати у Кјелдалов суд од 300 ml део филтрата (6.1.) који садржи максимално 100 mg азота. Додати 15 ml концентроване сумпорне киселине (3.10.), 0,4 g бакар-оксида или 1,25 g бакар-сулфата (3.25.) и неколико каменчића за кључање. У почетку лагано загревати да се покрене реакција, а затим јаче док течност не постане безбојна или благо зеленкаста и док не дође до јасне појаве белих пара. Након хлађења пренети раствор у дестилациони суд, разблажити водом до приближно 500 ml и додати пар каменчића за кључање (3.26.). Повезати суд са дестилационом апаратуром (4.1.) и поступити као што је описано у Методи бр. 2.6.1. у тачки 6.1.1.2.

6.2.2. У присуству нитрата: У ерленмајер од 500 ml одпипетирати део филтрата (6.1.) који не садржи више од 40 mg нитритатног азота. У овом делу испитивања укупна количина азота није

важна. Додати 10 ml 30% сумпорне киселине (3.13.), 5 g редукованог гвожђа (3.3.) и одмах прекрити ерлемајер сахатним стаклом. Полако загревати док реакција не постане снажна, али не и бурна. Престати са загревањем и оставити на собној температури најмање 3 сата. Квантитативно пренети течност у суд од 250 ml, не обрађајући пажњу на нерастворено гвожђе. Допунити водом до ознаке. Пажљиво промућкати. Отпипетирати део који садржи највише 100 mg азота у Кјелдалов суд од 300 ml. Додати 15 ml концентроване сумпорне киселине (3.10.), 0,4 g бакар-оксида или 1,25 g бакар-сулфата (3.25.) и неколико каменчића за кључање (3.26). На почетку умерено загревати да се покрене реакција, а затим јаче док течност не постане безбојна или благо зеленкаста и док не дође до јасне појаве белих пара. Након хлађења квантитативно пренети раствор у дестилациони суд, разблажити до приближно 500 ml водом и додати пар каменчића за кључање (3.26.). Спојити суд са дестилационом апаратуром (4.1.) и наставити одређивање као што је описано у у Методи бр. 2.6.1. у тачки 6.1.1.2.

6.2.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.2.4. Изражавање резултата

(%) N (укупни) = $[(a - A) \times 0,28] / M$, где је:

a – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,2 mol/l (3.9.), који се користи као слепа проба, када је у посуду за хватање дестилата пипетирано 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине концентрације 0,2 mol/l (3.7.),

A – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l, коришћеног за испитивање,

M – маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотноме делу из тач. 6.2.1. или 6.2.2.

6.3. Укупни азот осим нитратног азота

6.3.1. Анализа: Одпипетирати у Кјелдалов суд од 300 ml аликвотни део филтрата (6.1.) који не садржи више од 50 mg N који се одређује. Разблажити до 100 ml са водом, додати 5 g гвожђе (II)-сулфата (3.14.), 20 ml концентроване сумпорне киселине (3.10.) и неколико каменчића за кључање. На почетку лагано загревати, а затим јаче до појаве белих пара. Наставити реакцију још 15 минута. Престати са загревањем, додати 0,4 g бакар-оксида или 1,25 g бакар-сулфата (3.25.) као катализатора. Наставити са загревањем и одржати стварање белих пара 10 до 15 минута. Након хлађења, квантитативно пренети садржај Кјелдаловог суда у дестилациони суд (4.1.). Разблажити до приближно 500 ml водом и додати пар каменчића за кључање (3.26.). Повезати суд са дестилационом апаратуром и извести одређивање као што је описано у Методи бр. 2.6.1. у тачки 6.1.1.2.

6.3.2. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.3.3. Изражавање резултата

(%) N (укупни) = [(a – A) x 0,28] / M, где је:

a - милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,2 mol/l (3.9.), који се користи као слепа проба, када је у посуду за хватање дестилата пипетирано 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине концентрације 0,2 mol/l (3.7.),

A - милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,2 mol/l, коришћеног за испитивање,

M - маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотноме делу узорка за одређивање.

6.4. Нитратни азот: Добија се из разлике између 6.2.4. – (6.5.3. + 6.6.3.) или 6.2.4. -0 (6.5.3. + 6.6.5.) или 6.2.4.– (6.5.3. + 6.6.6.)

6.5. Амонијачни азот

6.5.1 Анализа: Одпипетирати у сув суд апаратуре (4.2.) аликвотни део филтрата (6.1.) који садржи максимално 20 mg амонијачног азота. Повезати апаратуру.

Одпипетирати у ерленмајер од 300 ml, тачно 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине 0,1 mol/l (3.15.) и једну количину дестиловане воде тако да ниво течности буде отприлике 5 cm изнад отвора пријемне цеви са кондензатора. Кроз грлић са стране на реакционом суду додати дестиловану воду тако да се постигне запремина до око 50 ml. Промућкати, а да би се спречило стварање пене при увођењу протока гаса додати неколико капи октил алкохола (3.16.).

Додати 50 ml засићеног раствора калијум-карбоната (3.17.) и одмах почети отклањањем амонијака ослобођеног из хладне суспензије. У ту сврху потребна је интензивна ваздушна струја (брзина струјања од око 3 литре у минути) претходно пречишћена проласком кроз испиранице које садрже разблажену сумпорну киселину и разблажени натријум-хидроксид. Уместо коришћења компримованог ваздуха може бити коришћен вакуум (водена усисна пумпа) под условом да су спојеви на апаратури непропусни за ваздух.

Поступак уклањања амонијака је углавном завршен након три сата. Међутим, пожељно је и уверити се у то мењањем ерленмајера. Када је поступак завршен, одвојити ерленмајер од апаратуре, испрати крај улазне цеви и зидове ерленмајера са мало дестиловане воде и титровати вишак киселине стандардним раствором натријум-хидроксида 0,1 mol/l (3.18.).

6.5.2. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.5.3. Изражавање резултата:

(%) N (амонијачни) = [(a – A) x 0,14] / M, где је:

a – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,1 mol/l (3.18.), који се користи као слепа проба, када је у ерленмајер од 300

ml, апаратуре (4.2.), стављено је 50 ml стандардног раствора сумпорне киселине 0,1 mol/l (3.15.),

A – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,1 mol/l, (3.18.) коришћеног за испитивање,

M – маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотном делу коришћеном за испитивање.

6.6. Амидни азот

6.6.1. Метод уреазе: У нормални суд од 500 ml одпипетирати аликвотни део филтрата (6.1.) који садржи максимум 250 mg амидног азота. За таложење фосфата додати одговарајућу количину засићеног раствора баријум-хидроксида (3.19.), све док не престане таложење. Уклонити вишак баријумових јона (и све растворене калцијумове јоне) помоћу 10 % раствора натријум-карбоната (3.20.). Оставити да се исталожи и проверити да ли је таложење завршено. Допунити до ознаке, хомогенизовати и филтрирати кроз филтер папир. Отпипетирати 50 ml филтрата у ерленмајер од 300 ml апаратуре (4.3.). Закиселити са 2 mol/l хлороводоничном киселином (3.21.) до рН 3,0 мерено рН-метром. Повисити рН на 5,4 помоћу 0,1 mol/l натријум-хидроксида (3.18.). Да би се избегли губици амонијака приликом хидролизе уреазе, затворити ерленмајер помоћу чепа повезаног са силазном одводном цеви и малим заштитним судом (апсорбер) у коме је тачно 2 ml 0,1 mol/l раствора хлороводоничне киселине (3.22.). Кроз силазну одводну цев додати 20 ml раствора уреазе (3.23.). Оставити да одстоји један сат на температури од 20-250C. Отпипетирати 25 ml стандардног раствора хлороводоничне киселине 0,1 mol/l (3.22.) у одводну цев, нека проструји у раствор, затим испрати са мало воде. Такође, квантитативно пренети садржај заштитног суда у ерленмајер. Титрирати вишак киселине користећи стандардни раствор 0,1 mol/l натријум-хидроксида (3.18.) до постизања рН од 5,4, мерено рН-метром.

Напомена

1. Након таложења раствора баријум-хидроксида и натријум-карбоната, допунити до ознаке, филтрирати и неутрализовати што је пре могуће.
2. Титрација се такође може извршити уз бити одређена коришћењем индикатора (4.26.), иако је много теже запазити промену боје.

6.6.2. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.6.3. Изражавање резултата

(%) N (амидни) = $[(a - A) \times 0,14] / M$, где је:

a – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида концентрације 0,1 mol/l (3.18.), изведене у потпуно истим условима,

A – милилитри стандардног раствора натријум-хидроксида или калијум-хидроксида 0,1 mol/l, (3.18.) коришћеног за испитивање,

M – маса узорка за испитивање, у грамима присутна у аликвотном делу коришћеном за испитивање.

6.6.4. Гравиметријска метода са ксантхидролом: Отпипетирати у чашу од 100 ml аликвотни део филтрата (6.1.) који не садржи више од 20 mg урее. Додати 40 ml сирћетне киселине (3.12.). Мешати стакленим штапићем један минут. Оставити пет минута да се сав талог слегне. Филтрирати, испрати са неколико милилитара сирћетне киселине (3.12.). Филтрату додати, кап по кап 10 ml ксантхидрола (3.24.) уз непрекидно мешање стакленим штапићем. Оставити да се исталожи један или два минута и поново промешати. Оставити да стоји 90 минута. Филтрирати кроз левак од синтерованог стакла, предходно осушеном и измереном, радећи под нижим притиском. Испрати три пута са 5 ml етанола (3.29.), без намере да се уклони сва сирћетна киселина. Ставити у сушницу и одржавати температуру на 1300С током једног сата (не преко 145 оС). Охладити у десикатору и измерити.

6.6.5. Изражавање резултата

(%) N (амидни) = (6,67 x m) / M, где је:

m – маса добијеног талога у грамима;

M – маса узорка у грамима, присутног у аликвотном делу за одређивање.

Извршити корекцију за слепу пробу. Биурет се може изразити као амидни азот без веће грешке, јер је његова количина мале апсолутне вредности у сложеним ђубривима.

6.6.6. Метод разлике: Амидни азот може бити израчунат и на следећи начин:

Случај	Нитратни азот	Амонијачни азот	Амидни азот
1	Није присутан	Присутан	(6.2.4.) - (6.5.3)
2	Присутан	Присутан	(6.3.3.) - (6.5.3)

7) Провера резултата

Пре сваког испитивања проверити исправност апаратуре и правилну примену методе која се користи са стандардним раствором који садржи различите облике азота у подједнакој мери као и они у узорку. Овај стандардни раствор се припрема из стандардних раствора калијум-нитрата (3.4.), амонијум-сулфата (3.5.) и урее (3.6.).

Метода бр. 3. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА ФОСФОРА

Метода бр. 3.1. Екстракција

Метода бр. 3.1.1. Екстракција фосфора растворљивог у минералним киселинама

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање фосфора растворљивог у минералним киселинама.

Ова метода се примењује на фосфорна неорганска ђубрива утврђена прописом којим се уређује разврставање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта.

2) Принцип испитивања: Екстракција фосфора растворног у смеси азотне и сумпорне киселине.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода;

3.2. сумпорна киселина ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$);

3.3. азотна киселина ($d_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$).

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. Кјелдалов суд, запремине најмање 500 ml или балон са равним дном од 250 ml са стакленом цеви која прави повратни (рефлуксни) кондензатор.

5.2. нормални суд од 500 ml.

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак: У сув Кјелдалов суд, са прецизношћу од 0,001 g, одмерити 2,5 g прпремљеног узорка.

6.2. Екстракција: Додати 15 ml воде и промућкати да се супстанца суспендује. Додати 20 ml азотне киселине (3.3) пажљиво и 30 ml сумпорне киселине (3.2.). Када се почетна бурна реакција смири, лагано загревати садржај боце до врења и оставити га да кључа 30 минута. Пустити да се охлади, и полако уз мешање додати 150 ml воде. Наставити са кључањем још 15 минута. Садржај полако охладити и квантитативно пренети у нормални суд од 500 ml. Допунити до црте, и потом филтрирати кроз суви филтер папир који не садржи фосфате одбацивши при томе прву количину филтрата.

6.3. Одређивање: Одређивање фосфора се врши по Методи бр. 3.2. из аликвотног дела раствора добијеног на описани начин.

Метода бр. 3.1.2. Екстракција фосфора растворљивог у 2 % мрављој киселини (20 g/l)

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање фосфора растворљивог у 2% мрављој киселини (20 g/l) и примењује се искључиво за меке природне фосфате.

2) Принцип испитивања

Разлика између тврдих и меких природних фосфата је у растворљивости у мрављој киселини екстрахованој под специфичним условима.

3) Реагенси: За испитивање је неопходна 2% мравља киселина (20 g/l), која се припрема на следећи начин: одмерити 82 ml мравље киселине (концентрације 98-100 %; $d_{20} = 1,22$ g/ml) и допунити до 5 литара дестилованом водом.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. Штохманов нормални суд од 500 ml (Stohmann);

4.2. ротациона мућкалица (35-40 обратаја у минути).

5) Припрема лабораторијског узорка: видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак: У Штохманов нормални суд (4.1.) са широким грлом, са прецизношћу од 0,001 g, одмерити 5 g припремљеног узорка.

6.2. Екстракција: Уз стално ручно мућкање, додати 2% мрављу киселину на 200C (± 10 C) до приближне висине од 1 cm испод црте нормалног суда и допунити запремину. Суд затворити гуменим чепом и мућкати 30 минута на ротационој мућкалици (4.2.) на 200C (± 20 C). Филтрирати раствор кроз сув, наборани филтер папир, који не садржи фосфате, у сув пријемну посуду. Одбацити прву количину филтрата.

6.3. Одређивање: Одређивање фосфора се врши по Методи бр. 3.2. из аликвотног дела потпуно бистрог филтрата.

Метода бр. 3.1.3. Одређивање фосфора растворљивог у 2% лимунској киселини (20 g/l)

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање фосфора растворљивог у 2% лимунској киселини (20 g/l) и примењује се искључиво за базну троску.

2) Принцип испитивања: Екстракција фосфора из ђубрива 2% лимунском киселином (20 g/l) под специфичним условима

3) Реагенси: За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода;

3.2. раствор лимунске киселине 2% (20 g/l) припремљен од кристалне лимунске киселине (C₆H₈O₇ x H₂O).

Напомена: Проверити концентрацију лимунске киселине преко титрације са стандардним раствором натријум-хидроксида 0,1 mol/l, уз фенолфталеин као индикатор

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. нормални суд широког врата од 500 ml;

4.2. ротациона мућкалица (35 – 40 обратаја у минути).

5) Припрема лабораторијског узорка: Испитивање се врши на делу узорка који се добија пажљивим мешањем изворног (оригиналног) узорка. Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак: Одмерити 5 g прпремљеног узорка, са прецизношћу од 0,001 g, у сув нормални суд широког врата запремине од 500 ml, да би се омогућило потпуно мешање.

6.2. Екстракција: Додати 500 ml (± 1 ml) раствора лимунске киселине температуре 200C (± 10 C). По додатку првих милилитара киселине снажно промућкати садржај да не дође до стварања грудвица и лепљења узорка за зидове посуде. Затворите суд гуменим чепом и мућкајте га на ротационој мућкалици (5.1) тачно 30 минута на температури 200C (± 10 C). Брзо филтрирати кроз сув, наборани филтер папир, који не садржи фосфате, у сув пријемни суд одбацујући при томе прву количину филтрата. Наставити са филтрирањем док се не добије довољна количина филтрата да се обави одређивање..

6.3.Одређивање: Одређивање фосфора се врши по Методи бр. 3.2. на аликвотном делу раствора.

Метода бр. 3.1.4. Екстракција фосфора растворљивог у неутралном амонијум-цитрату

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање фосфора растворљивог у неутралном амонијум-цитрату и примењује се на сва ђубрива за која је декларисана растворљивост у неутралном амонијум-цитрату.

2) Принцип испитивања: Екстракција фосфора из ђубрива на температури 650C у неутралном амонијум-цитрату (pH=7,0) под специфичним условима

3) Реагенси: За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода;

3.2. раствор неутралног амонијум-цитрата (pH=7,0), који мора да садржи 185 g/l кристалне лимунске киселине, да има pH 7,0 и специфичну запремину 1,09 g/ml на 200C, а који се припрема на следећи начин:

- растворити 370 g кристалне лимунске киселине ($C_6H_8O_7 \times H_2O$) у око 1,5 l воде и дотерати до близу неутралне реакције додавањем 345 ml раствора амонијум-хидроксида (28-39% NH_3),

- ако је концентрација раствора амонијум-хидроксида мања од 28% додати већу запремину тог раствора и разблажити лимунску киселину одговарајућим малим порцијама воде,

- охладити и дотерати реакцију средине на тачно неутралну контролишући електродама рН-метра урњеним у раствор, додавајући амонијак (28-29% NH₃) у капима, уз мешање (механичком мешалицом), док се не добије тачно рН=7,0 на 200С,

- допунити запремину раствора на тачно 2 литра и поново проверити рН. Реагенс чувати у затвореној боци и проверавати рН у правилним интервалима.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. чаша запремине од 2000 ml;

4.2. рН-метар;

4.3. ерленмајер од 200 ml или 250 ml;

4.4. нормални судови од 500 и 2000 ml;

4.5. водено купатило са термостатом и могућношћу подешавања температуре на 650С и одговарајућом мешалицом (видети Сliku 8.).

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак: Пренети 1 до 3 g узорка ђубрива које се испитује у ерленмајер од 200 или 250 ml који садржи 100 ml амонијум-цитратног раствора претходно загрејаног на 650С.

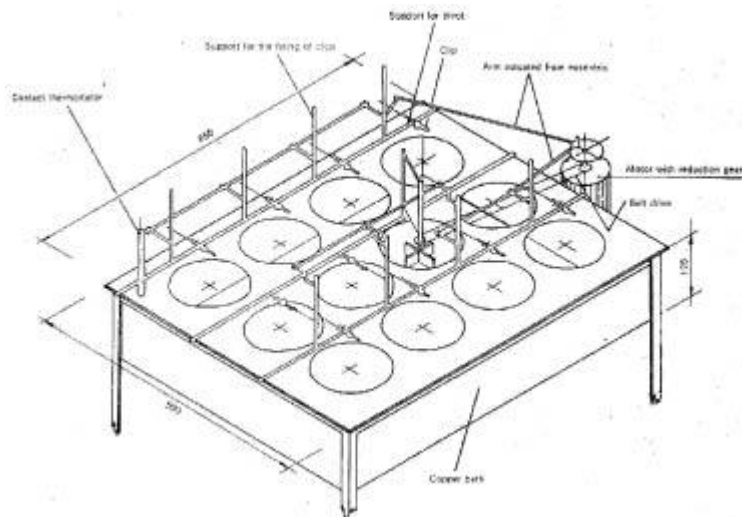
7.2. Анализа раствора: Затворити ерленмајер чепом и мућкати да се ђубриво суспендује без стварања грудвица. Повремено отворити чеп да би се уједначио притисак у ерленмајеру са спољашњим и поново затворити. Ставити ерленмајер на водено купатило да би се садржај суда загрејао на тачно 650С и повезати га са мешалицом (видети Сliku 8.). За време мешања, ниво суспензије у ерленмајеру мора константно да буде испод нивоа воде у воденом купатилу (у недостатку механичке мешалице мућкати посуду сваких 5 минута). Механичка мешалица ће омогућити да се постигне хомогена суспензија.

После мешања око један сат, склонити ерленмајер са воденог купатила.

Охладити брзо под текућом водом до собне температуре и брзо, квантитативно пренети садржај ерленмајера у нормални суд од 500 ml млазом воде (испрати суд). Допунити до црте водом. Пажљиво промућкати. Филтрирати кроз суви филтер (који не садржи фосфате) у сув прихватни суд, одбацујући први део филтрата (око 50 ml). Треба сакупити око 100 ml бистрог филтрата.

6.3. Одређивање: Одређивање фосфора се врши по Методи бр. 3.2.

Слика 8.



Метода бр. 3.1.5. Екстракција алкалним амонијум-цитратом

Метода бр. 3.1.5.1. Екстракција растворљивог фосфора по Петерману (Petermann) на 650С

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање фосфора растворљивог у алкалном амонијум-цитрату и примењује се искључиво на дикалцијум-фосфат дихидрат ($\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

2) Принцип испитивања: Екстракција фосфора из ђубрива на температури 650С алкалним раствором амонијум-цитрата – Петерманов раствор (Petermann) под специфичним условима

3) Реагенси: За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована вода или деминерализована вода са истим карактеристикама као и дестилована вода;

3.2. Петерманов раствор, следећих карактеристика:

- лимунска киселина ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$): 173 g/l;

- амонијак: 42 g/l амонијачног азота;

- рН између 9,4 и 9,7.

3.2.1. Припрема од диамонијум-цитрата: Растворити 931 g диамонијум-цитрата (молекулска маса 226,19) у око 3500 ml воде, у нормалном суду од 5 l. Оставити на кључалом воденом купатилу, мешати и охладити и додати малу количину амонијака. На пример, ако се користи раствор са $d_{20}=0,906 \text{ g/ml}$ што одговара нивоу 20,81% (m/m) амонијачног азота, потребно је 502 ml овог амонијачног раствора. Подесити температуру на 200С, допунити до црте дестилованом водом. Промућкати.

3.2.2. Припрема од лимунске киселине и амонијака: Растворити 865 g лимунске киселине у око 2500 ml дестиловане воде у посуди запремине око 5 литара. Сместите посуду на ледено купатило, и додавати, у малим порцијама, уз непрестано мешање, раствор амонијака

користећи левак, који је уроњен у раствор лимунске киселине. На пример, ако се користи раствор са $d_{20} = 0,906 \text{ g/ml}$, што одговара нивоу 20,81% (m/m) амонијачног азота, потребно је 1114 ml амонијачног раствора. Подесити температуру на 200C, пренети у нормални суд од 5 литара, допунити до црте дестилованом водом и промућкати.

Амонијачни раствор проверити на следећи начин:

- Пренети 25 ml раствора у нормални суд од 250 ml и допунити до црте дестилованом водом. Промућкати. Вршити одређивање амонијачног азота у аликвотном делу од 25 ml према Методи бр. 2.1. Ако је раствор добро припремљен, трошиће се 15 ml сумпорне киселине 0,5 mol/l;

- Ако је концентрација амонијачног азота већа од 42 g/l, амонијак се може уклонити струјом инертног гаса или умереним загревањем да се рН вредност доведе до 9,7. Спровести поновно одређивање;

- Ако је концентрација амонијачног азота мања од 42 g/l, неопходно је додати амонијачни раствор у количини М:

$M = (42 - n \times 2,8) \times (500 / 20,81) \text{ g}$, или запремински $V = M / 0,906$ на 200C;

- Ако је V мање од 25 ml, додати, директно у нормални суд од 5 литара, $V \times 0,173 \text{ g}$ лимунске киселине у праху;

- Ако је V веће од 25 ml припремити нови литар реагенса на следећи начин: одмерити 173 g лимунске киселине и растворити је у 500 ml воде. Затим, узимајући у обзир све мере предострожности, додати највише $225 + V \times 1206 \text{ ml}$ амонијачног раствора, који је коришћен за припремање пет литара реагенса. Допунити водом до црте и промућкати. Помешати један литар са 4975 ml претходно припремљеног раствора.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. водено купатило са могућношћу подешавања температуре на 650C (± 10 C);

4.2. Штохманов нормални суд од 500 ml (Stohmann).

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак: Одмерити 1 g припремљеног узорка, са прецизношћу од 0,001 g у нормални суд од 500 ml (4.2.).

6.2. Екстракција: Додати 200 ml алкалног амонијум-цитратног раствора (3.2). Затворити суд и мућкати снажно (ручно) да се спречи стварање грудви или приањање уз зидове суда. Сместити суд на водено купатило подешено на 650C (± 10 C) и мућкати сваких 5 минута у току првих пола сата до сат. После сваког мућкања отворити чеп и пустити да се притисак у суду изједначи са атмосферским. Ниво воде у купатилу мора увек да буде изнад нивоа течности у суду. Оставити

суд у купатилу најмање сат времена на температури 650C, уз мућкање на сваких десет минута. Уклонити суд са купатила, охладити до температуре од приближно 200C, допунити до црте од 500 ml водом. Промућкати и филтрирати кроз сув филтер папир, који не садржи фосфате, уз одбацавање прве порције филтрата.

6.3. Одређивање: Одређивање екстрахованог фосфора се спроводи у складу са Методом бр. 3..2 на аликвотном делу добијеног филтрата.

Метод 3.1.5.2. Екстракција растворљивог фосфорапо Петерману (Petermann) на собној температури

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање фосфора растворљивог у хладном алкалном амонијум-цитрату и примењује се искључиво на разложене фосфате.

2) Принцип испитивања: Екстракција фосфора из ђубрива на температури 20oC алкалним раствором амонијум-цитрата – Петерманов раствор (Petermann) под специфичним условима

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована вода или деминерализована вода са истим карактеристикама као и дестилована вода;

3.2. Петерманов раствор, следећих карактеристика:

- Лимунска киселина (C6H8O7.H2O): 173 g/l;

- Амонијак: 42 g/l амонијачног азота;

- рН између 9,4 и 9,7.

3.2.1. Припрема од диамонијум-цитрата: Растворити 931 g диамонијум-цитрата (молекулска маса 226,19) у око 3500 ml воде, у нормалном суду од 5 l. Оставити на кључалом воденом купатилу, мешати и охладити и додати малу количину амонијака. На пример, ако се користи раствор са $d_{20} = 0,906 \text{ g/ml}$ што одговара нивоу 20,81% (m/m) амонијачног азота, потребно је 502 ml овог амонијачног раствора. Подесити температуру на 200C, допунити до црте дестилованом водом. Промућкати.

3.2.2. Припрема од лимунске киселине и амонијака: Растворити 865 g лимунске киселине у око 2500 ml дестиловане воде у посуди запремине око 5 литара. Сместите посуду на ледено купатило, и додавати, у малим порцијама, уз непрестано мешање, раствор амонијака користећи левак, који је уроњен у раствор лимунске киселине. На пример, ако се користи раствор са $d_{20}=0.906 \text{ g/ml}$, што одговара нивоу 20,81% (m/m) амонијачног азота, потребно је 1114 ml амонијачног раствора. Подесити температуру на 200C, пренети у нормални суд од 5 литара, допунити до црте дестилованом водом и промућкати.

Амонијачни раствор проверити на следећи начин:

- Пренети 25 ml раствора у нормални суд од 250 ml и допунити до црте дестилованом водом. Промућкати. Вршити одређивање амонијачног азота у аликвотном делу од 25 ml према Методи бр. 2.1. Ако је раствор добро припремљен, трошиће се 15 ml сумпорне киселине 0,5 mol/l;

- Ако је концентрација амонијачног азота већа од 42 g/l, амонијак се може уклонити струјом инертног гаса или умереним загревањем да се рН вредност доведе до 9,7. Спровести поновно одређивање;

- Ако је концентрација амонијачног азота мања од 42 g/l, неопходно је додати амонијачни раствор у количини М:

$M = (42 - n \times 2,8) \times (500 / 20,81) \text{ g}$, или запремински $V = M / 0,906$ на 200С;

- Ако је V мање од 25 ml, додати, директно у нормални суд од 5 литара, $V \times 0,173 \text{ g}$ лимунске киселине у праху;

- Ако је V веће од 25 ml припремити нови литар реагенса на следећи начин: одмерити 173 g лимунске киселине и растворити је у 500 ml воде. Затим, узимајући у обзир све мере предострожности, додати највише $225 + V \times 1206 \text{ ml}$ амонијачног раствора, који је коришћен за припремање пет литара реагенса. Допунити водом до црте и промућкати. Помешати један литар са 4975 ml претходно припремљеног раствора.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. Штохманов нормални суд од 250 ml (Stohmann);

4.2. ротациона мућкалица (35-40 окретаја у минути).

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак: Одмерити 2,5 g припремљеног узорка, са прецизношћу од 0,001 g у нормални суд од 250 ml (4.1.).

6.2. Екстракција: Додати мало Петермановог раствора на 200С, промућкати веома снажно да се спречи стварање грудвица и приањања супстанце на зидове суда. Допунити до црте Петермановим раствором и затворити суд гуменим запушачем. Мућкати два сата на ротационој мућкалици (4.2.). Филтрирати брзо кроз сув филтер папир, који не садржи фосфате, у суви прихватни суд, одбацујући прву порцију филтрата.

6.3. Одређивање: Одређивање фосфора се врши по Методи бр. 3.2. у аликвотном делу добијеног раствора.

Метода бр. 3.1.5.3. Екстракција фосфора растворљивог у Жулијевом (Joulié) алкалном амонијум-цитрату

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање фосфора растворљивог у Жулијевом (Joulié) алкалном амонијум-цитрату и примењује се на једноставна и сложена фосфатна ђубрива, у којима се фосфати налазе у алумо-калцитном облику.

2) Принцип испитивања: Екстракција фосфора из ђубрива снажним мућкањем на температури око 200С алкалним амонијум-цитратом под специфичним условима, а где је одговарајуће у присуству оксина.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода;

3.2. спрашени 8-хидроксихинолин (оксин);

3.3. Жулијев (Joulié) алкални раствор амонијум-цитрата, који садржи 400 g лимунске киселине и 153 g NH₃ на литар. Садржи приближно 55 g/l слободног амонијака, а припрема се на један од следећих начина:

3.2.1. у нормални суд од 1 l растворити 400 g лимунске киселине (C₆H₈O₇·H₂O) и приближно 600 ml амонијум-хидроксида (d₂₀ = 0,925 g/ml, односно 200 g/l NH₃); лимунска киселина се додаје сукцесивно, у порцијама 50-80 g, да температура не пређе 500С; допунити до црте раствором амонијум-хидроксида,

3.2.2. у нормални суд од 1 l растворити 432 g амонијум-цитрата (C₈H₁₄N₂O₇) у 300 ml воде; додати 400 ml амонијум-хидроксида (d₂₀ = 0,925 g/ml); допунити до црте водом.

Напомена: Проверити садржај амонијака

Уzeti порцију од 10 ml цитратног раствора и пренети га у нормални суд од 250 ml. Допунити до црте дестилованом водом. Одредити садржај амонијачног азота у 25 ml овог раствора у складу са Методом бр. 2.1.

1 ml 0,5 mol/l H₂SO₄ = 0,008516 g NH₃

Под овим условима за титрацију реагенса треба да се троши у интервалу између 17,7 ml и 18 ml титрационог средства.

Уколико то није случај додати 4,25 ml амонијака (d₂₀ = 0,925 g/ml) на сваких 0,1 ml испод 18 ml.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. стандардна лабораторијска опрема и мали аван са стакленим или порцеланским тучком;

4.2. нормални суд од 500 ml;

4.3. нормални суд од 1000 ml;

4.2. ротациона мућкалица (35-40 окретаја у минути).

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак: Одмерити 1 g припремљеног узорка, са прецизношћу од 0,001 g у мали аван. Додати око 10 капи цитрата (3.3.) да узорак овлажи и пажљиво га уситнити тучком.

6.2. Екстракција: Додати 20 ml амонијум-цитрата (3.3.) и мешати да се направи паста, потом оставити да се сталожити 1 минут. Одлити течност у нормални суд од 500 ml, одбацујући честице које нису прошле претходно разлагање. Додати 20 ml цитратног раствора (3.3.) на остатак у авану, уситнити и течност после стајања одлити у нормални суд. Поновити поступак још четири пута, тако да се на крају петог комплетна количина узорка буде пренета у нормални суд. Укупна количина цитратног раствора не сме да буде већа од 100 ml.

Испрати тучак и аван са 40 ml дестиловане воде и пренети течност у нормални суд. Затворени нормални суд мућкати на ротационој мућкалицы (4.2.) три сата. Оставити посуду да стоји 15 до 16 сати, мућкати је под истим условима након тога 3 сата. Температура посуде мора да буде константна 200C ($\pm 20C$).

Допунити до црте суд дестилованом водом. Филтрирати кроз суви филтер папир, одбацујући прву порцију филтрата и сакупити остатак филтрата у сув суд.

6.3. Одређивање: Одређивање количине екстрахованог фосфора се врши по Методи бр. 3.2. на аликвотном делу добијеног раствора (филтрата).

7) Додатак

Коришћење оксина омогућава да се овај метод примени и на ђубрива која садрже магнезијум. Ово се препоручује у случају да однос магнезијума и фосфорног анхидрида прелази 0,03 ($Mg/P_2O_5 > 0,03$). У том случају додати 3 ga оксина на навлажени узорак за испитивање.

Метода бр. 3.1.6. Екстракција водорастворљивог фосфора

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање водорастворљивог фосфора и примењује се на сва ђубрива, у којима се одређује водорастворљиви фосфор.

2) Принцип испитивања: Екстракција фосфора из ђубрива водом уз мућкање под специфичним условима.

3) Реагенси: За испитивање је неопходна дестилована или деминерализована вода.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. Штохманов нормални суд од 500 ml (Stohmann);

4.2. ротациона мућкалица (35-40 окретаја у минуту).

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак: У нормални суд од 500 ml (4.1.) , са прецизношћу од 0,001 g, одмерити 5 g фино припремљеног узорка.

6.2. Екстракција: Додати у суд 450 ml воде, чија температура треба да буде 20 – 250C. Мућкати на ротационој мућкалицы (4.2.) 30 минута. Допунити до црте водом, мућкати пажљиво и филтрирати кроз суви пресавијени филтер папир, који не садржи фосфате, у сув пријемни суд.

6.3.Одређивање: Одређивање фосфора се врши на аликвотном делу филтрата добијеном по Методи бр. 3.2.

Метода бр. 3.2. Одређивање екстрахованог фосфора (гравиметријски уз коришћење хинолин-фосфолибдата)

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање у екстратима ђубрива, у којима се одређује водорастворљиви фосфор.

Ова метода се примењује за одређивање различитих облика фосфора (фосфор растворљив у минералним киселинама, водорастворљив фосфор, фосфор растворљив у раствору амонијум цитрата, фосфор растворљив у 2%-тној лимунској киселини и фосфор растворљив у 2%-тној мрављој киселини) из свих екстраката ђубрива.

2) Принцип испитивања

После хидролизе, различити облици фосфора (осим ортофосфата) се таложу фосфолибдатним јонима у киселој средини у облику квинолин фосфолибдата. После филтрирања и испирања, талог се суши на 2500C до константне масе и мери. Под описаним условима нема ометајућих супстанци које би могле да буду присутне у раствору (минералне и органске киселине, амонијум јони, растворни силикати и сл.) ако је реагенс заснован на натријум молибдату или амонијум молибдату који се користи за таложјење.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода;

3.2. концентрована азотна киселина ($d_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$);

3.3. реагенси за таложјење:

3.3.1. реагенс на бази натријум молибдата, који се припрема на следећи начин:

- Раствор А: растворити 70 g натријум молибдата у 100 ml дестиловане воде,

- Раствор Б: растворити 60 g лимунске киселине (монохидрата) у 100 ml дестиловане воде и додати 85 ml концентроване азотне киселине (3.2.);

- Раствор Ц: помешати раствор А и раствор Б да се добије раствор Ц;

- Раствор Д: у 50 ml дестиловане воде додати 35 ml концентроване азотне киселине (3.2.), потом 5 ml свеже припремљеног дестилованог хинолина. Додати овај раствор раствору Ц, пажљиво промућкати и оставити да стоји на тамном месту преко ноћи. Након тога допунити до 500 ml дестилованом водом, поново промућкати и филтрирати кроз левак са синтерованим стаклом (4.6).

3.3.2. реагенс на бази амонијум молибдата, који се припрема на следећи начин:

- Раствор А: у 300 ml дестиловане воде, растворити 100 g амонијум молибдата уз лагано загревање и повремено мућкање;

- Раствор Б: растворити 120 g лимунске киселине монохидрата у 200 ml дестиловане воде, додати 170 ml концентроване азотне киселине (3.2.).

- Раствор Ц: додати 10 ml свеже припремљеног дестилованог хинолина у 70 ml концентроване азотне киселине (3.2);

- Раствор Д: лагано, уз мешање, сипати раствор А у раствор Б; после пажљивог мешања у ову смесу додати раствор Ц и допунити до 1 литра; оставити да стоји два дана на тамном месту и филтрирати кроз левак са синтерованим стаклом (4.6).

Реагенси 3.3.1. и 3.3.2. се користе на исти начин, а оба морају да се чувају у добро затвореној полиетиленској боци на тамном месту.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. стандардна лабораторијска апаратура и нормални суд од 500 ml са дугим вратом;

4.2. градусиане пипете од 10, 25 и 50 ml;

4.3. лончић за филтрирање порозности 5-20 μm ;

4.4. Бихнеров суд;

4.5. сушница подешена на 2500C ($\pm 100\text{C}$);

4.6. левак од синтерованог стакла порозности 5-20 μm .

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Припрема раствора: Пипетом узети аликвотни део екстракта ђубрива (видети Табелу 2.) који садржи око 0,01 грам P_2O_5 и ставити га у нормални суд од 500 ml. Додати 15 ml концентроване азотне киселине. Када раствор који се таложи садржи више од 15 ml цитратног

раствора (неутрални цитрат, Петерманов или Жулијевог цитрат) додаје се 21 ml азотне киселине. Разблажити водом до око 100 ml.

Табела 2. Одређивање аликвотних делова фосфатних раствора

% P_2O_5 у ћубриву	% P у ћубриву	Маса узорка за испитивање (g)	Разбла- жење (ml)	Узорак (ml)	Разбла- жење (ml)	Узорак за таложење (ml)	Хинолин- фосфолибдат фактор конверзије (F) у % P_2O_5	Хинолин- фосфолибдат фактор конверзије (F) у % 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	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. Хидролиза: Ако су присутни мета-, пиро- или полифосфата (или ако се сумња у њихово присуство) мора се изврши хидролиза на следећи начин: Садржај ерленмајера довести до лаганог кључања и одржавати температуру док се хидролиза не заврши (обично је довољан један сат). Водити рачуна да се избегну губици због прскања или појачаног испаравања које може да преполови почетну запремину узорка постављањем рефлуксног кондензатора. Након хидролизе допунити водом до почетне запремине.

6.3. Одмеравање филтера: Осушити филтер (4.3.) најмање 15 минута у сушници на 2500C ($\pm 100C$). Одмерити након хлађења и држати у ексикатору.

6.4. Таложјење: Кисели раствор из ерленмајера се загреје до кључања, и таложјење хинолин фосфолибдата се започиње додатком 40 ml реагенса за таложјење (3.3.1. или 3.3.2.) у капима уз стално мешање. Да би се фосфор исталожио из раствора који садржи више од 15 ml цитратног раствора (нетралног, Петермановог или Жулијевог) који је закишељен са 21 ml концентроване азотне киселине користи се 80 ml реагенса за таложјење. Ставити ерленмајер на водено купатило, оставити га 15 минута, уз повремено мућкање. Раствор брзо филтрирати после хлађења.

6.5. Филтрирање и сушење: Филтрирати раствор под вакуумом уз декантовање. Испрати талог у ерленмајеру са 30 ml воде. Декантовани и филтрирати раствор. Поновити поступак пет пута. Квантитативно пренети остатак талогфа на филтер испирањем водом. Испрати пет пута са 20 ml воде, оставити да се течност осуши пре сваког додатка. Пажљиво осушити талог.

6.6. Сушење и мерење: Обрисати унутрашњост филтера (4.3.) филтер папиром. Ставити филтер у сушницу и сушити до константне масе на температури 2500C ($\pm 100C$) (обично је довољно 15 минута), оставити да се охлади у ексикатору на собну температуру и брзо измерити.

6.7. Слепа проба: За сваку серију одређивања урадити слепу пробу користећи само реагенсе и раствараче у количинама и односима који се користе у екстракцији (цитратни раствор и слично) и узети у обзир при израчунавању крајњег резултата.

6.8. Потврда: Извршити одређивање користећи аликвотни део раствора калијум дихидроген фосфата који садржи 0,01 g P_2O_5 .

7) Изражавање резултата

Ако се за испитивање користе разблажења дата у Табели 2. примењују се следеће формуле:

$$(\%) P \text{ у њубриву} = (A - a) F' \text{ или } (\%) P_{2O5} \text{ у њубриву} = (A - a) F,$$

где је:

A – маса у грамима хинолин фосфолибдата;

a – маса у грамима хинолин фосфолибдата коришћеног за слепу пробу;

F и F' – конверзиони фактори (види Табелу 2.).

Када се узимају друга разблажења од оних која су наведена у Табели 2 примењују се следеће формуле:

$$(\%) P \text{ у њубриву} = [(A - a) \times f' \times D \times 100] / M,$$

или

$$(\%) P \text{ у њубриву} = [(A - a) \times f \times D \times 100] / M,$$

где је:

f и f' – конверзиони фактори за хинолин фосфолибдат у $P_{2O5} = 0,032074$ (f) или у $P=0,013984$ (f');

D – фактор разблажења;

M – маса у грамима коришћеног узорка.

Метода бр. 3.3. Одређивање екстрахованог фосфора спектрофотометријски

Садржај фосфора спектрофотометријском методом одређује се према стандарду SRPS.H.B8.292 – Вештачка њубрива: Одређивање садржај фосфора растворљивог у 2%-тној лимунској киселини – Спектрофотометријска метода, 1986.

Овај стандард се, осим екстракције у 2% лимунској киселини, користи и код одређивања фосфора екстрахованог у свим екстрационим медијумима.

Метода бр. 4. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА КАЛИЈУМА

Метода бр. 4.1. Одређивање садржаја калијума растворљивог у води

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање калијума растворљивог у води, а примењује се на сва проста и сложена калијумова њубрива утврђена прописом којим се уређује разврставање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта.

2) Принцип испитивања

Калијум се у узорку испитује растварањем у води. Након елиминације или фиксирања супстанци које могу ометати квантитативно одређивање, калијум се таложи у благо алкалној средини у облику калијум-тетрафенилбората.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода;

3.2. формалдехид - бистар раствор формалдехида, 25 – 35%;

3.3. калијум хлорид р.а;

3.4. раствор натријум-хидроксида без калијума: 10 mol/l;

3.5. раствор индикатора фенофталеина, који се припрема на следећи начин: растворити 0,5 g фенофталеина у етанолу 90% и допунити до запремине од 100 ml;

3.6. EDTA раствор, који се припрема на следећи начин: растворити 4 g дихидриране динатријум соли етилен-ди-амино тетра-сирћетне киселине у води, у нормалном суду од 100 ml, допунити до запремине суда и промешати; реагенс складиштити у пластичној амбалажи;

3.7. раствор ТРВК - натријум тетрафенилборакса, који се припрема на следећи начин: растворити 32,5 g натријум тетрафенилборакса у 480 ml воде, додати 2 ml раствора натријум-хидроксида (3.4.) и 20 ml раствора магнезијум-хлорида (100 g/l MgCl x 6H₂O), мешати 15 минута и филтерирати кроз фини филтер; реагенс складиштити у пластичној амбалажи;

3.8. течност за испирање, која се припрема на следећи начин: разблажити 20 ml NTFB раствора (3.7.) и допунити водом до 1000 ml;

3.9. бромна вода: засићени раствор брома у води.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. нормални суд од 1000 ml;

4.2. чаша од 250 ml;

4.3. лончић за филтрирање порозности 5-20 μ m;

4.4. сушница подешена на 1200C (\pm 100C);

4.5. десикатор.

5) Припрема лабораторијског узорка: У случају калијумових соли узорак мора бити фино самлевен тако да се добије репрезентативан узорак за испитивање. За ове производе мора бити коришћен Метод 1.6. (а). Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак: Измерити 10 g припремљеног узорка са тачношћу 0,001 g (5 g за калијумове соли које садрже више од 50 % калијум оксида). Ставити узорак у суд од 600 ml са отприлике 400 ml воде. Довести до кључања и оставити да кључа 30 минута. Охладити, квантитативно пренети у суд од 1000 ml, допунити до запремине суда, промешати и филтрирати у сув суд. Одбацити првих 50 ml филтрата (видети тачку 6.6).

6.2. Припрема аликвотног дела за таложење: Пренети пипетом меру филтрата који садржи 25 до 50 mg калијума (видети Табелу 3.) и ставити га у суд од 250 ml. Потребно је допунити до 50 ml запремине суда водом. Додати 10 ml EDTA раствора (3.6.), неколико капи раствора фенофталеина (3.5.) и мешати. Додати, кап по кап, раствор натријум-хидроксида (3.4.) док не поцрвени, а затим још пар капи натријум-хидроксида да би се осигурао вишак (обично је 1 ml NaOH довољан да се узорак неутралише и осигура вишак).

Да би се одстранио већи део амонијака (видети тачку 6.6. Напомена б) полако загревати 15 минута. Ако је потребно, додати воду како би се остварила запремина од 60 ml.

Довести раствор до кључања, склонити суд са топлоте и додати 10 ml формалдехида (3.2.). Додати неколико капи фенофталеина и потом, ако је потребно, још натријум-хидроксида док се не појави изразита црвена боја. Прекрити суд са сахатним стаклом и ставити га у парно купатило 15 минута.

6.3. Мерење суда: Осушити суд са филтером (4.3.) до константне масе (око 15 минута) у пећи на 1200C ($\pm 100C$) (4.4). Када се охлади у десикатору измерити га.

6.4. Таложење: Склонити суд из парног купатила, мешати додавајући кап по кап 10 ml раствора натријум тетра фенилборакса. Ово додавање траје око 2 минуте. Сачекати најмање 10 минута пре филтерисања.

6.5. Филтрирање и прање: Филтерисати испод вакума у измерен суд, испрати суд са течностима за прање (3.8.) испрати талог три пута течностима за прање (укупно 60 ml течности за прање) и два пута 5 до 10 ml воде. Темељно осушити талог.

6.6. Сушење и мерење: Обрисати споља суд са филтер папиром. Ставити га у пећ сат и по времена на температури од 1200C. Потом га охладити у десикатору до собне температуре и брзо измерити.

Напомене:

(а) Ако је филтрат тамне боје, пренети пипетом меру која садржи највише 100 mg K₂O и ставити га у суд од 100 ml, додати бромну воду и довести до кључања да би се елиминисао сувишни бром. Након хлађења допунити до запремине, филтерисати и квантитативно одредити калијум у тачно одређеној узетој мери филтрата.

(б) Уколико је амонијачни N присутан у малој количини или није присутан уопште нема потребе за 15 минутним кључањем

6.7. Аликвотни делови који се узимају и конверзиони фактори: видети Табелу 3.

6.8. Слепа проба: За сваку серију одређивања извести слепу пробу користећи реагенсе у мери коришћеној у анализи и узети их у обзир приликом рачунања крајњих резултата.

6.9. Провера: Да би се контролисала метода испитивања, одредити аликвоте воденог раствора NaCl, који садржи највише 40 mg K₂O.

Табела 3.

% K ₂ O ₅ у ђубриву	% K у ђубриву	Маса узорка за испитивање (g)	Узорак раствора екстакта за разблажење (ml)	Разбла- жење (ml)	Аликвотни део који се узима као узорак за таложење (ml)	Фактор конверзије F $\frac{\% K_2O}{g \text{ ТРВК}}$	Фактор конверзије F' $\frac{\% K_2O}{g \text{ ТРВК}}$	
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	{	или – или 50	250	10	131,400	109,060
						25	131,400	109,060
> 50	> 41,5	5	{	или – или 50	–	10	262,800	218,120
					250	50	262,800	218,120

7) Изражавање резултата

Ако се за испитивање користе узорци и разблажења дата у Табели 3. примењују се следеће формуле:

$$(\%) K_2O \text{ у ђубриву} = (A - a) \times F \text{ или } (\%) K \text{ у ђубриву} = (A - a) \times F'$$

где је:

A – маса, у грамима, талога из узорка;

a – маса, у грамима талога из слепе пробе;

F и F' – фактори (видети Табелу 3.).

Када се узимају други узорци и разблажења од оних која су наведена у Табели 3. примењују се следеће формуле:

$$K_2O \text{ у ђубриву} = [(A - a) \times f \times D \times 100] / M,$$

или

$$K \text{ у ђубриву} = [(A - a) \times f' \times D \times 100] / M,$$

где је:

f – конверзиони фактор, КТРВ у K₂O = 0,1314;

f' – конверзиони фактор КТРВ у K = 0,109;

D – фактор разблажења;

M – маса, у грамима, узорка за испитивање.

Метода бр. 4.2. Одређивање садржаја калијума пламенофотометријском методом

Одређивање садржаја калијума пламенофотометријском методом врши се према стандарду SRPS H.B8.294 – Вештачка ђубрива: Одређивање садржаја калијума – Пламенофотометријска метода, 1986.

Метода бр. 5. ИСПИТИВАЊЕ ВЛАГЕ

Испитивање влаге врши се према следећим стандардима:

- SRPS ISO 8190 – Чврста ђубрива: Одређивање садржаја влаге – Гравиметријска метода сушењем на 1050C ($\pm 20C$), 1997, или
- SRPS ISO 8189 – Чврста ђубрива: Одређивање садржаја и влаге – Гравиметријска метода сушењем под смањеним притиском, или
- SRPS H.B8.299 – Вештачка ђубрива: Одређивање садржаја воде – Метода по Karl-Fisheru, 1986.

Метода бр. 6. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА ХЛОРА

Метода бр. 6.1. Одређивање хлорида у одсуству органског материјала

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање хлорида у одсуству органске материје, а примењује се на сва ђубрива која не садрже органски материјал.

2) Принцип испитивања

Хлориди, растворени у води, се таложе у киселој средини сувишком стандардног раствора сребро нитрата. Сувишак се титрише са раствором амонијум тиоцијаната у присуству феро амонијум сулфата – Волхардова (Volhard) метода.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. дестилована или деминерализована вода без хлорида;

3.2. нитробензен или диетил-етар;

3.3. азотна киселина: 10 mol/l;

3.4. раствор индикатора, који се припрема на следећи начин: растворити 40 g гвожђе-амонијум сулфата $[Fe_2(SO_4)_3 \times (NH_4)_2SO_4 \times 24H_2O]$ у води и допунити до једног литра;

3.5. стандардни раствор сребро-нитрата: 0,1 mol/l, који се припрема на следећи начин: ова со је хигроскопна и не може се сушити без ризика од разградње, због тога је препоручљиво да се измерити око 9 g, раствори у води и допуни водом до једног литра; Подесити на 0,1 mol/l јачине титрацијом $AgNO_3$ 0,1 mol/l.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. ротациона мућкалица (35-40 окретаја у минути);

4.2. бирете;

4.3. нормални суд од 500 ml;

4.4. ерленмејер од 250 ml.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак и припрема раствора: У суд од 500 ml, са тачношћу 0,001 g, измерити 5 g узорка и додати 450 ml воде. Мућкати пола сата на ротационој мућкалицы (5.1.), допунити до 500 ml са дестилованом водом, промешати и филтрирати у чашу.

6.2. Одређивање: Узети аликвот филтрата који садржи не више од 0,150 g хлорида. На пример 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) или 100 ml (1 g). Ако је узети узорак мањи од 50 ml неопходно је допунити до запремине од 50 ml са дестилованом водом. Додати 5 ml азотне киселине 10 mol/l (3.3.), 20 ml раствора индикатора (3.4.) и две капи стандардног раствора амонијум-тиоцијаната. Овај реагенс се узима биретом подешеном на нула. Са биретом затим додати стандардни раствор сребро-нитрата (3.5.) до сувишка од 2 до 5 ml. Додати 5 ml нитробензена или 5 ml диетил-етра (3.2.) и добро промућкати да би се створио талог. Титрирати вишак сребро-нитрата са амонијум-тиоцијанатом 0,1 mol/l (3.6.) до појаве црвено-браон боје, која остаје након благог мућкања суда.

Напомена: Нитробензен или диетил-етар (али пре свега нитробензен) спречава реакцију сребро-хлорида са тиоцијанатним јонима. На овај начин се добија јасна промена боје.

6.3. Слепа проба: Урадити слепу пробу (без узорка) под истим условима и узети је у обзир приликом израчунавања.

6.4. Провера: Пре одређивања, прверити тачност методе користећи аликвотни део свеже припремљеног раствора калијум-хлорида, тако да овај део садржи познату количину хлорида, реда величине 100 mg.

7) Изражавање резултата

Резултати испитивања се изражавају као проценат хлорида садржаног у узорку за испитивање.

Процент хлорида (Cl) се израчунава на следећи начин:

$$(\%) \text{ хлорида} = 0,003546 \times [(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100] / M,$$

где је:

V_z – милилитри сребро-нитрата 0,1 mol/l,

V_{cz} – милилитри сребро-нитрата 0,1 mol/l, коришћених у слепој проби;

V_a – милилитри амонијум-тиоцијаната 0,1 mol/l;

V_{ca} – милилитри амонијум-тиоцијаната 0,1 mol/l, коришћених у слепој проби;

M – маса узетог узорка (6.2.) у грамима.

Метода бр. 7. ИСПИТИВАЊЕ ФИНОЋЕ МЛЕВЕЊА

Метода бр. 7.1. Испитивање финоће млевења (суви поступак)

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање финоће млевења, а примењује на све врсте ђубрива за која је финоћа млевења прописана. Користе се сита са величином отвора од 0,620 mm и 0,160 mm.

2) Принцип испитивања

Механичком тресилицом са серијом сита одређује се количина производа са величином гранула већом од 0,630 mm и са величином гранула између 0,160 и 0,630 mm и израчунава се % финоће млевења.

3) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. механичка тресилица за сита;

4.2. сита стандардних величина (пречника 20 cm и 5 cm висине), са величином отвора од 0,160 и 0,630 mm са посудом за сакупљање (дно).

4) Поступак

Измерити 50 g узорка, са тачношћу 0,05 g. Ставити два сита и дно (посуду за сакупљање) на тресилицу (3.1.), при чему сито са већим отворима ставити на врх. Ставити узорак за испитивање на врх. Просејавати 10 минута и уклонити део сакупљен на дну. Просејавање поновити и после једног минута проверити да количина сакупљена на дну није већа од 250 mg. Поновити процес (сваки пут за један минут) док сакупљена количина не буде испод 250 mg. Измерити заостају количину материјала на оба сита засебно.

5) Изражавање резултата

(%) финоће на ситу са отворима 0,630 mm = $(50 - M_1) \times 2$,

(%) финоће на ситу са отворима 0,160 mm = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$,

где је:

M₁ – маса, у грамима, остатка на ситу са отворима од 0,630 mm;

M₂ – маса, у грамима, остатка на ситу, са отворима од 0,160 mm.

Остатак са сита 0,630 mm отвора је већ елиминисан.

Резултати израчунавања се заокружују на најближу јединицу.

Метода бр. 7.2. Испитивање финоће млевења меких сирових фосфата (мокри поступак)

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за испитивање финоће млевења меких сирових фосфата.

2) Принцип испитивања

Користи се влажно просејавање, јер код узорака са ситним величинама честица може доћи до агрегације, чиме је суво просејавање отежано.

3) Реагенси: За испитивање је неопходан 1% раствор натријум-хексаметафосфата.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. сита стандардних величина (пречника 20 cm и 5 cm висине), са величином отвора од 0,630 и 0,125 mm са посудом за сакупљање (дно);

4.2. стаклени левак пречника 20 cm са постољем;

4.3. чаша од 250 ml;

4.4. сушница.

5) Метода испитивања

5.1. Узорковање: Измерити 50 g узорка, са тачношћу 0,05 g. Опрати обе стране сита водом и поставити сито са отворима од 0,125 mm изнад сита са отворима од 0,063 mm.

5.2. Процедура: Поставити испитивани узорак на врх сита. Просејавати испод слабог млаза хладне воде (може се користити и вода из славине) све док вода не буде практично чиста. Обратити пажњу да млаз воде буде такав да се доње сито никада не пуни водом. Када остатак на горњем сити изгледа мање-више константан, склонити сито и ставити га на суд за сакупљање. Наставити влажно просејавање на доњем сити пар минута, док вода која протиче не буде скоро чиста. Заменити сито са отворима од 0,125 mm са ситом са отворима од 0,063 mm. Пребацити сав талог из посуде за сакупљање на горње сито и поново просејати под слабим млазом воде све док вода поново не постане чиста. Квантитативно пренети сваки од остатака у различите чаше помоћу левка. Суспендовати сваки талог пунећи чаше са водом. Оставити да стоји око један минут и одлити (декантовати) што је више могуће воде. Чаше оставити у сушници два сата на температури од 1500C. Чаше оставити да се охладе, четком одвојити остатке и измерити их.

6) Изражавање резултата

Резултати израчунавања се заокружују на најближу јединицу.

(%) финоће на сити са отворима 0,125 mm = $(50 - M1) \times 2$,

(%) финоће на сити са отворима 0,063 mm = $[50 - (M1 + M2)] \times 2$,

где је:

M1 – маса, у грамима, остатка на сити са отворима од 0,125 mm;

M2 – маса, у грамима, остатка на сити, са отворима од 0,630 mm.

7) Напомена

Ако се приметити присуство грудвица након просејавања, испитивање треба поновити на следећи начин: полако сипати 50 g узорка у литарски суд који садржи 500 ml раствора натријум-хексаметафодфата непрекидно мешајући. Суд затворити и снажно промућкати руком да би се грудвице разбиле. Пренети целу суспензију на горње сито и суд темељно опрати. Наставити испитивање као што је описано у тачки 5.2.

Метода бр. 8. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА СЕКУНДАРНИХ ХРАНЉИВИХ ЕЛЕМЕНАТА

Метода бр. 8.1. Екстракција укупног калцијума, укупног магнезијума, укупног натријума и укупног сумпора у облику сулфата

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак екстракције укупног калцијума, укупног магнезијума, укупног натријума и укупног сумпора у облику сулфата, тако да исти екстракт може бити коришћен за одређивање сваког елемента.

Ова метода се примењује на ђубрива у којима се декларише укупни калцијум, укупни магнезијум, укупни натријум и укупни сумпор у облику сулфата.

2) Принцип испитивања: Растварање кључањем у разблаженој хлороводоничној киселини.

3) Реагенси: За испитивање је неопходна разблажена хлороводонична киселина, која се припрема на следећи начин: једна запремина хлороводоничне киселине ($d_{20}=1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде.

4) Лабораторијска опрема: Неопходна је електрична грејна плоча са могућношћу подешавања температуре.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Калцијум, магнезијум, натријум и сумпор у облику сулфата екстрахују се из 5 g узорка за испитивање измерених са тачношћу од 1 mg. Ако ђубриво садржи више од 15% сумпора (S) тј. 37,5% SO₃ и више од 18,8% калцијума (Ca) тј. 26,3% CaO екстракција калцијума и сумпора се врши на узорку за испитивање у количини од 1 g, измереног са тачношћу од 1 mg. Измерени узорак се ставља у чашу од 600 ml.

6.2. Припрема раствора: Додати око 400 ml воде и ако узорак садржи значајне количине карбоната пажљиво, у малим количинама, додавати 50 ml разблажене хлороводоничне киселине. Довести до кључања и оставити да кључа 30 минута. Оставити да се охлади уз повремено мешање. Квантитативно пренети у нормални суд од 500 ml. Допунити водом до ознаке и промућкати. Пропустити кроз суви филтер у суви суд, одбацујући први део. Филтрат мора бити потпуно бистар. Уколико се не приступа одмах испитивању неопходно је нормални суд одмах затворити затварачем.

Метода бр. 8.2. Екстракција укупног сумпора присутног у различитим облицима

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак екстракције укупног сумпора у елементарном облику и/или у другим хемијским комбинацијама.

Ова метода се примењује на ђубрива у којима се декларише укупни сумпор у различитим облицима (елементарном, тиосулфатном, сулфитном, сулфатном).

2) Принцип испитивања

Елементарни сумпор се у алкалној средини преводи у полисулфиде и тиосулфате, а они се, заједно са било којим сулфитом који може бити присутан, оксидују водоник-пероксидом. Различити облици сумпора на тај начин преводе се у сулфате, који се одређују таложењем са баријум-сулфатом (видети Методу бр. 8.9.).

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажена хлороводонична киселина, која се припрема на следећи начин: једна запремина хлороводоничне киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. раствор натријум-хидроксида (NaOH), минимум 30% ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$);

3.3. раствор водоник-пероксида, 30% w/w;

3.4. водени раствор баријум-хлорида ($\text{BaCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$), 122 g/l.

4) Лабораторијска опрема: Неопходна је електрична грејна плоча са могућношћу подешавања температуре.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Измерити количину ђубрива која садржи између 80 и 350 mg сумпора (S) или 200 и 875 mg SO_3 , са тачношћу од 1 mg. По правилу, када је садржај сумпора мањи од 15% мери се 2,5 g узорка. Узорак ставити у чашу од 400 ml.

6.2. Оксидација: Додати 20 ml раствора натријум-хидроксида (3.2.) и 20 ml воде. Чашу покрити сахатним стаклом. Ставити да кључа 5 минута на електричној грејној плочи. Склонити је са

плоче. Млазом вреле воде скинути сумпор који се залепио за зидове чаше и оставити да кључа 20 минута. Оставити потом да се охлади. Додати, у порцијама од по 2 ml, водоник-пероксид (3.3.) док не дође до реакције. Потребно је око 6-8 ml водоник-пероксида. Оставити да се оксидује један сат., потом ставити да кључа пола сата. Оставити да се охлади.

6.3. Припрема раствора: Додати око 50 ml воде и 50 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1.). У зависности од садржаја сумпора поступак је следећи:

- Ако је садржај сумпора (S) мањи од 5%: филтрирати у чашу од 600 ml. Остатак на филтер папиру испрати неколико пута хладном водом. Након испирања проверити присутност сулфата у последњим капима филтрата користећи раствор баријум-хлорида (3.4.). Филтрат мора бити потпуно бистар. Сулфати се одређују из укупног филтрата по Методи бр. 8.9;

- Ако је садржај сумпора (S) већи од 5%: квантитативно пренети у нормални суд од 250 ml, допунити до ознаке водом и промућкати. Филтрирати кроз сув филтер папир у сув суд. Филтрат мора бити потпуно бистар. Ако се раствор не користи суд одмах затворити. Сулфати се одређују из аликвотног дела раствора таложењем у облику баријум-сулфата (Метода бр. 8.9.).

Метода бр. 8.3. Екстракција водорастворљивог калцијума, магнезијума, натријума и сумпора (у облику сулфата)

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак екстракције водорастворљивог калцијума, магнезијума, натријума и сумпора у облику сулфата, тако да исти екстракт може бити коришћен за одређивање сваког елемента.

Ова метода се примењује искључиво на ђубрива у којима се декларише водорастворљиви калцијум, магнезијум, натријум и сумпор у облику сулфата.

2) Принцип испитивања: Хранљиви елементи се растварају у кључалој води.

3) Реагенси

За испитивање је неопходна дестилована или деминерализована вода уједначеног квалитета.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је електрична грејна плоча са могућношћу подешавања температуре.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: У зависности од садржаја сумпора и калцијума измери се:

- 5 g узорка, са прецизношћу од 1 mg, у случају када ђубриво не садржи сумпор (S) или када је садржај сумпора (S) мањи од 3%, односно 7,5% SO₃, а када је садржај калцијума (Ca) мањи од 4%, односно 5,6% CaO;

- 1 g узорка, са прецизношћу од 1 mg, у случају када ђубриво садржи више од 3% сумпора (S) и више од 4% калцијума (Ca).

6.2. Припрема раствора: Додати приближно 400 ml воде и оставити да кључа 30 минута. Оставити да се охлади, повремено мешајући и квантитативно пренети у нормални суд од 500 ml. Допунити до ознаке и промућкати. Филтрирати кроз сув филтер папир у сув прихватни суд. Одбацити први аликвот филтрата. Филтрат мора бити потпуно бистар. Ако се раствор не користи одмах, суд затворити.

Метода бр. 8.4. Екстракција водорастворљивог сумпора када је присутан у различитим облицима

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак екстракције водорастворљивог сумпора у који се у ђубривима налази у различитим облицима, а примењује се на ђубрива у којима се декларише водорастворљи сумпор-триоксид.

2) Принцип испитивања

Сумпор се раствара у хладној води и преводи у сулфате оксидацијом водоник-пероксидом у алкалној средини.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажена хлороводонична киселина, која се припрема на следећи начин: једна запремина хлороводоничне киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. раствор натријум-хидроксида (NaOH), минимум 30% ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$);

3.3. раствор водоник-пероксида, 30% w/w.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. Штохманов нормални суд од 500 ml (Stohmann);

4.2. ротациона мућкалица (35-40 обртаја у минути);

4.3. електрична грејна плоча са могућношћу подешавања температуре.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: У зависности од садржаја сумпора и калцијума измери се:

- 5 g узорка са тачношћу од 1 mg, у случају када ђубриво садржи максимално 3% сумпора (S), односно 7,5% SO₃, а када је садржај калцијума (Ca) максимум 4%, односно 5,6% CaO;

- 1 g узорка са тачношћу од 1 mg, у случају када ђубриво садржи више од 3% сумпора (S) и више од 4% калцијума (Ca).

6.2. Припрема раствора: Додати око 400 ml воде. Затворити и мућкати 30 минута на ротационој мућкалицы (4.2.). Допунити до ознаке водом и промућкати. Филтрирати кроз сув филтер папир у сув прихватни суд. Ако се раствор не користи одмах, суд затворити.

6.3. Оксидација аликвотног дела за испитивање: Узети аликвотни део екстракционог раствора који је максимално 50 ml, а који, ако је то могуће, садржи између 20-100 mg сумпора (S). Ако је потребно, допунити водом до 50 ml.

Додати 3 ml раствора натријум-хидроксида (3.2.) и 2 ml раствора водоник-пероксида (3.3.). Покрити сахатним стаклом и оставити да полако кључа један сат на електричној грејној плочи (4.3.). Наставити са додавањем порција од по 1 ml раствора водоник-пероксида све док се реакција одвија (максимална количина је 5 ml). Затим оставити да се охлади.

Склонити сахатно стакло и опрати га са доње стране у чашу. Додати око 20 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1.). Допунити до око 300 ml водом.

Одредити садржај сулфата у целокупној количини оксидованог раствора по Методи бр. 8.9.

Метода бр. 8.5. Екстракција и одређивање елементарног сумпора

Упозорење:

У овој методи користи се угљен-дисулфид (CS₂) и због тога се морају предузети посебне мере предострожности, које се нарочито односе на:

- складиштења CS₂,
- заштитне опреме за особље,
- професионалне хигијене,
- заштите од пожара и експлозије,
- руковање са CS₂.

Особље лабораторије мора бити добро обучено особље, а лабораторија одговарајуће опремљена.

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак екстракције и одређивања садржаја елементарног сумпора, а примењује се на ђубрива у којима се укупни сумпор декларише у елементарном облику.

2) Принцип испитивања

Након уклањања растворљивих компонената, елементарни сумпор се екстракује угљен-дисулфидом, а из раствора се одређује гравиметријски.

3) Реагенси: За испитивање је неопходан угљен дисулфид.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. екстракциони суд од 100 ml са шлифованим стакленим чепом;

4.2. Сокслетова (Soxhlet) апаратура, са одговарајућим филтер елементима;

4.3. ротациони вакуум упаривач;

4.4. електрична сушница, са вентилатором, подешена на 900С (±20С);

4.5. порцеланске Петри шоље, пречника 5 до 7 cm, максимално 5 cm висине;

4.6. електрична грејна плоча са могућношћу подешавања температуре.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Измери се 5 до 10 g узорка, са тачношћу од 1 mg, и стави у напрстак Сокслетове апаратуре (4.2.).

6.2. Екстракција сумпора: Опрати пажљиво елементе апаратуре врелом водом како би се отклониле све растворљиве компоненте. Сушити у сушници на 900С (4.4.) најмање један сат. Ставити филтер у Сокслетову апаратуру (4.2). Ставити пар стаклених куглица у екстракциони суд (4.1) на апаратури и измерити (P0), а затим додати 50 ml угљен-дисулфида. Повезати апаратуру и оставити да се елементарни сумпор екстракује 6 сати. Искључити грејање и након хлађења раставити апаратуру. Повезати суд на ротациони упаривач (4.3) и упаравати док се садржај суда не претвори у сунђерасту масу. Осушити суд у сушници на 900С (4.4.). Обично је потребан један сат док се не добије константна маса (P1).

6.3. Одређивање чистоће елементарног сумпора: Одређене супстанце могу бити екстраковане угљен-дисулфидом у исто време када и елементарни сумпор. Чистоћа елементарног сумпора се одређује на следећи начин: садржај суда се хомогенизује што потпуније, измери се 2-3 g, са тачношћу од 1 mg (n). Пренесе у Петри шољу (4.5). Измери се Петри шоља са садржајем (P2). Ставити Петри шољу на електричну грејну плочу (4.6), подесити температуру која не прелази 2200С тако да не дође до сагоревања сумпора. Наставити сублимацију током три или четири сата док се не добије константна маса (P3).

Напомена: За нека ђубрива можда није потребно одредити чистоћу сумпора. У том случају изоставити тачку 6.2.

7) Изражавање резултата

Процент елементарног сумпора (S) у ђубриву израчунава се на следећи начин:

(%) нечистог S у ђубриву = $[(P1 - P0) / m] \times 100$,

(%) чистоће екстрахованог $S = [(P2 - P1) / n] \times 100$,

(%) чистог S у ђубриву $= [(P1 - P0) \times (P2 - P3) / (m \times n)] \times 100$,

где је:

m – маса узорка ђубрива, у грамима;

$P0$ – маса Сокслетовог суда, у грамима;

$P1$ – маса Сокслетовог суда и нечистог сумпора после сушења;

n – маса нечистог сумпора за пречишћавање, у грамима;

$P2$ – маса Петри шоље,

$P3$ – маса Петри шоље после сублимације сумпора, у грамима.

Метода бр. 8.6. Манганометријско одређивање екстрахованог калцијума праћено таложењем у облику оксалата

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање калцијума у екстракту ђубрива, а примењује се на ђубрива у којима се декларише укупни и/или водорастворљиви калцијум.

2) Принцип испитивања

Таложење калцијума садржаног у аликвотном делу екстракционог раствора у облику оксалата, који се одређује титрацијом калијум-перманганатом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажена хлороводонична киселина: једна запремина хлороводоничне киселине ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажена сумпорна киселина (1:10): једна запремина сумпорне киселине ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) на десет запремина воде;

3.3. разблажени раствор амонијака (1:1): једна запремина раствора амонијака ($d_{20} = 0,88 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.4. засићени раствор амонијум-оксалата $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}]$ на собној температури (око 40g/l);

3.5. раствор лимунске киселине, 30 % (m/v);

3.6. раствор амонијум хлорида, 5 % (m/v);

3.7. раствор бромотимол плавог у 95% етанолу, 0,1 % (m/v);

3.8. раствор бромокрезоло зеленог у 95 % етанолу, 0,04 % (m/v);

3.9. стандардни раствор калијум перманганата 0,02 mol/l.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. левак са синтерованим стаклом порозности 5-20 μ ;

4.2. водено купатило.

5) Припрема аликвота за испитивање

Користећи пипету узети аликвотни део екстракционог раствора добијеног по Методи бр. 8.1. или 8.3, а који садржи 15-50 mg калцијума (односно 21-70 mg CaO). Овај аликвот означити као V2. Сипати у чашу од 400 ml. Ако је потребно, неутралисати са неколико капи раствора амонијака (3.3.) све док се боја индикатора (3.7.) не промени из зелене у плаву. Додати 1 ml раствора лимунске киселине (3.5.) и 5 ml раствора амонијум-хлорида (3.6.).

6) Таложјење калцијум-оксалата

Додати око 100 ml воде. Загрејати до кључања, додати 8 до 10 капи раствора индикатора (3.8) и полако 50 ml врућег раствора амонијум-оксалата (3.4). Уколико дође до формирања талога, растворити додатком пар капи хлороводоничне киселине (3.1). Неутрализовати полако са раствором амонијака (3.3) док рН, уз непрекидно мешање, не буде између 4,4 и 4,6 (прелазак индикатора 3.8. из зеленог у плаво). Ставити суд у кључало водено купатило (4.2) око 30 минута. Склонити суд из купатила, оставити да стоји један сат и филтрирати га кроз суд (4.1).

7) Титрација талога оксалата

Прати чашу и суд са филтером све док се не отклони сав сувишан амонијум-оксалат (ово може бити проверено одсуством хлорида у води од испирања). Ставити суд са филтером у чашу од 400 ml и растворити талог са 50 ml вруће сумпорне киселине (3.2). Додати у чашу воде даби се добила запремина од око 100 ml. Довести до температуре од 70 до 80°C и титрирати, кап по кап, раствором калијум-перманганата (3.9) све док се ружичаста боје не буде постојана најмање један минут. Запремину утрошеног раствора означити са n.

8) Изражавање резултата

Садржај калцијума (Ca) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Ca (\%)} = n \times 0,2004 \times (t / 0,02) \times [V1 \times (V2 \times m)],$$

где је:

n – милилитари утрошеног калијум-перманганата;

m – маса узорка, у грамима;

V2 – запремина аликвотног дела, у милилитрима;

V1 – запремина екстракован калијум-ог раствора у ml, у милилитрима;

t – концентрација раствора перманганата у mol/l.

Садржај калцијум-оксида (CaO) се израчунава на следећи начин: $CaO(\%) = Ca(\%) \times 1,400$.

Метода бр. 8.7. Одређивање магнезијума атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање магнезијума у екстракту ђубрива, а примењује се на екстракте ђубрива добијене по Методи бр. 8.1. и Методи бр. 8.3. у којима је декларирше укупни магнезијум и/или водорастворљиви магнезијум, са изузетком следећих ђубрива на које се примењује Метода бр. 8.8:

- кајзерит;
- магнезијум сулфат;
- раствор магнезијум сулфата;
- кајзерит са калијум сулфатом.

2) Принцип испитивања: Одређивање магнезијума атомском апсорпционом спектрометријом након одговарајућег разблаживања екстракта.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. раствор хлороводоничне киселине, 1 mol/l;

3.2. раствор хлороводоничне киселине, 0,5 mol/l;

3.3. стандардни раствор магнезијума, 1,00 mg/ml, за чије тестирање је одговорна лабораторија, а који се може припремити на један од следећих начина:

3.3.1. растворити 1,013 g магнезијум-сулфата ($MgSO_4 \times 7H_2O$) у 0,5 mol/l раствор хлороводоничне киселине (3.2.), или

3.3.2. измерити 1,658 g магнезијум-оксида (MgO), предходно ижареног, да би се одстранили сви трагови карбоната. Ставити у чашу са 100 ml воде и 120 ml 1 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Када се раствори, пренети квантитативно у нормални суд од 1000 ml. Допунити водом до ознаке и промућкати, или

3.3.3. комерцијални стандардни раствор;

3.4. раствор стронцијум-хлорида, који се припрема на следећи начин: растворити 75 g стронцијум-хлорида ($SrCl_2 \times 6H_2O$) у раствору хлороводоничне киселине (3.2.) и допунити суд од 500 ml до ознаке са истим раствором киселине.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. атомски апсорпциони спектрометар опремљен са магнезијумовом лампом подешеном на 285,2 nm;

4.2. ваздушно-ацетиленски горионик.

5) Припрема узорка: Видети Методу бр. 81. и Методу бр. 8.3.

6) Поступак

6.1. Ако ђубриво има декларисан садржај магнезијума (Mg) више од 6% (односно 10% MgO), узети 25 ml (V1) екстракционог раствора (6.). Пренети у нормални суд од 100 ml и допунити до ознаке водом и промућкати. Фактор разблажења је $D1 = 100/V1$.

6.2. Користећи пипету узети 10 ml екстракционог раствора (6.) или раствора (6.1), пренети у нормални суд од 200 ml. Допунити до ознаке 0,5 mol/l раствором хлороводоничном киселином и промућкати. Фактор разблажења је 200/10.

6.3. Разблажити овај раствор (6.2.) са 0,5 mol/l раствором хлороводоничном киселином (3.2.) да би се добила концентрација у оптималном радном пољу спектрометра (4.1). V2 је запремина узорка у 100 ml. Фактор разблажења је $D2 = 100/V2$. Крајњи раствор треба да садржи 10% раствора стронцијумхлорида (3.4).

6.4. Припрема слепе пробе: Припремити слепу пробу понављањем целог поступка екстракције (Метода бр. 8.1. или Метода бр. 8.3), изостављајући само узорак ђубрива.

6.5. Припрема калибрационих раствора: Разблаживањем стандардног раствора (3.3) са 0,5 mol/l хлороводоничне киселине, припремити бар 5 калибрационих раствора растуће концентрације унутар оптималног мерног опсега апаратуре (4.1). Ови раствори треба да садрже 10% раствора стронцијум-хлорида (3.4).

6.6. Мерење: Подесити спектрометар (4.1) на таласну дужину од 285,2 nm. Усисавати сукцесивно калибрационе растворе (6.5.), растворе узорка (6.3.) и слепу пробу (6.4.), испрати инструменат са раствором који ће бити следећи мерен. Поновити ову операцију 3 пута. Конструисати калибрациону криву користећи средње апсорбанце сваке калибрације (6.5.) као ординате и одговарајуће концентрације магнезијума у $\mu\text{g/ml}$ као вредности на апсциси. Одредити концентрацију магнезијума у узорку (6.3.), X_s и слепу пробу (6.4.) X_b , на основу калибрационе криве.

7) Изражавање резултата

Израчунати садржај магнезијума (Mg) или магнезијум-оксида (MgO) у узорку у односу на калибрационе растворе, узимајући у обзир и слепу пробу.

Процент магнезијума (Mg) у ђубриву је једнак:

$$\text{Mg (\%)} = [(X_s - X_b) \times D1 \times (200/10) \times D2 \times 500 \times 100] / (1000 \times 1000 \times M),$$

где је:

Xs – концентрација раствора за анализу забележена на калибрационој криви у $\mu\text{g/ml}$;

Xb – концентрација слепог раствора, забележена на калибрационој криви, у $\mu\text{g/ml}$;

D1 – фактор разблажења када је раствор разблажен (6.1.), а једнак је 4 ако је узето 25 ml, односно једнак је 1 када раствор није разблажен;

D2 – фактор разблажења је 7.3;

M – маса тест узорка у време екстракције.

Процент магнезијума-оксида (MgO) у ђубриву је једнак: $\text{MgO (\%)} = \text{Mg (\%)} / 0,6$.

Метода бр. 8.8. Одређивање магнезијума комплексометријски

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање магнезијума у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на екстракте ђубрива за које се одређује укупни магнезијум и/или водорастворљиви магнезијум, и то:

- калцијум магнезијум нитрат;
- магнезијум нитрат;
- магнезијум сулфонитрат;
- магнезијум амонијум нитрат;
- обогаћена со каинита;
- калијум хлорид који садржи магнезијумове соли;
- калијум сулфат који садржи магнезијумову со;
- неорганска ђубрива са секундарним елементима, која се односе на секундарне елементе.

2) Принцип испитивања: Магнезијум се раствара по Методи бр. 8.1. и/или Методи бр. 8.3. Прва титрација Са и Mg се врши са EDTA у присуству Ериохром црно-Т. Друга титрација Са се врши са EDTA у присуству калцеина или калкон карбонске киселине, а Mg се одређује из разлике.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. стандардни раствор магнезијума 0,05 mol/l, при чему 1 ml треба да садржи 1,216 mg Mg (=2,016 mg MgO), а за чије тестирање концентрације је одговорна лабораторија и који се може припремити на један од следећих начина:

3.1.1. растворити 1,232 g магнезијум сулфата ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) у 0,5 mol/l раствор хлороводоничне киселине (3.11.) и допунити до 100 ml са истом киселином или

3.1.2. измерити 2,016 g магнезијум оксида, предходно ижареног како би се отклонили сви трагови карбоната. Ставити у чашу са 100 ml воде. Мешати уз додатак око 120 ml приближно 1 mol/l хлороводоничне киселине (3.12). Након растварања квантитативно пренети у нормални суд од 1000 ml. Допунити до ознаке и промућкати;

3.2. раствор EDTA 0,05 mol/l, који се припрема на следећи начин: измерити 18,61 g динатријумове соли етилендиаминотетра сирћетне киселине дихидрата ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \times 2H_2O$), ставити је у чашу од 1000 ml и растворити у 600 до 800 ml воде. Квантитативно пренети раствор у нормални суд од 1000 ml. Допунити до ознаке и промућкати. Проверити раствор са стандардним раствором (3.1.) узимајући узорак од 20 ml и титрирати у складу са поступком описаним у тачки 6.2. Милилитар EDTA раствора одговара 1,216 mg Mg (=2,016 mg MgO) и 2,004 mg Ca (=2,804 mg CaO) (видети Напомене 9.1. и 9.6.);

3.3. стандардни раствор калцијума 0,05 mol/l, који се припрема на следећи начин: измерити 5,004 g сувог калцијум-карбоната. Ставити у чашу са 100 ml воде. Уз постепено мешање, додати око 120 ml хлороводоничне киселине 1 mol/l (3.12.). Довести до кључања, да би се уклонио угљен-диоксид, охладити, квантитативно пренети у нормални суд од 1000 ml, допунити водом до ознаке и промућкати. Проверити раствор у односу на раствор EDTA (3.2.) у складу са поступком описаним у тачки 6.3. Милилитар овог раствора треба да садржи 2,004 mg Ca (=2,804 mg CaO) и треба да одговара милилитару 0,05 mol/l раствора EDTA (3.2.);

3.4. индикатор калцеин, који се припрема на следећи начин: пажљиво промешати у авану један грам калцеина са 100 g натријум-хлорида. Користити 10 mg ове смеше. Индикатор мења боју од зелене до наранџасте. Титрација мора бити изведена до јасне наранџасте без присуства зелених трагова;

3.5. индикатор калкон-карбонска киселина, који се припрема на следећи начин: растворити 400 mg калкон-карбонске киселине у 100 ml метанола. Овај раствор је стабилан око четири недеље. Користити 3 капи овог раствора. Индикатор мења боју из црвене у плаву. Титрација мора бити изведена до јасне плаве боје без примеса црвене;

3.6. индикатор Ериохром црно-Т, који се припрема на следећи начин: растворити 300 mg ериохром црно-Т у мешавини 25 ml 1-пропанола и 15 ml триетаноламина. Овај раствор је стабилан приближно четири недеље. Користити 3 капи овог раствора. Индикатор мења боју из црвене у плаву. Титрација мора бити изведена до јасне плаве боје, без примеса црвене. До промене боје долази само када је присутан магнезијум. Ако је потребно, додати 1 ml стандардног раствора (3.1.). Када су присутни и калцијум и магнезијум EDTA прво формира комплекс са калцијумом, а затим са магнезијумом. У том случају оба елемента се одређују истовремено;

3.7. раствор калијум-цијанида: водени раствор KCN 2% (не пипетирати устима; видети Напомену 9.7.);

3.8. раствор калијум-хидроксида и калијум-цијанида, који се припрема на следећи начин: растворити 280 g КОН и 66 g KCN у води, допунити до једног литра и промућкати;

3.9. раствор пуфера $pH=10,5$, који се припрема на следећи начин: у нормалном суду од 500 ml растворити 33 g амонијум-хлорида у 200 ml воде, додати 250 ml амонијака ($d_{20}=0,91 \text{ g/ml}$), допунити водом до ознаке и промућкати. Тестирати редовно pH раствора;

3.10. разблажена хлороводонична киселина: једна запремина HCl ($d_{20}=1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.11. раствор хлороводоничне киселине приближно $0,5 \text{ mol/l}$;

3.12. раствор хлороводоничне киселине приближно 1 mol/l ;

3.13. раствор натријум-хидроксида 5 mol/l .

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. магнетна или механичка мешалица;

4.2. pH -метар.

5) Контролни тест

Извести одређивање на аликвотном делу раствора 3.1. и 3.3, тако да је однос Ca/Mg приближно једнак њиховим уделима у анализираном раствору. На крају узети да су (a) милилитри стандардног раствора магнезијума 3.3. и (b-a) милилитри стандардног раствора 3.1. „(a) и (b)“ представљају милилитре EDTA раствора коришћеног у две титрације на растворима за испитивање. Овај поступак је исправан само ако су раствори EDTA, калцијума и магнезијума тачно једнаки. Уколико то није случај потребно је начинити корекције.

6) Припрема раствора за анализу: Видети Методу бр. 8.1. и Методу бр. 8.3.

7) Одређивање

7.1. Аликвотни део узетог узорка: Аликвотни део ће, колико год је то могуће, садржати између 9 и 18 mg Mg (што одговара са 15 до 30 mg MgO).

7.2. Титрација у присуству Ериохром црног-Т: Пипетирати аликвотни део (7.1.) раствора за испитивање у чашу од 400 ml. Неутралисати вишак киселине 5 mol/l раствором натријум-хидроксида (3.2.), користећи pH метар. Разблажити водом до отприлике 100 ml. Додати 5 ml пуфер раствора (3.9). pH измерена pH -метром мора бити $10,5 \pm 0,1$. Додати 2 ml раствора калијум-цијанида (3.7) и три капи индикатора Ериохром црног-Т (3.6.). Титрирати са раствором EDTA (3.2.). Благо стално мешати на мешалици (4.1). (видети Напомене 9.2, 9.3. и 9.4.). „b“ су милилитри $0,05 \text{ mol/l}$ раствора EDTA.

7.3. Титрација у присуству калцеина или калкон карбонске киселине: Одпипетирати аликвотни део раствора за испитивање једнак оном из претходно наведене титрације и ставити га у чашу од 400 ml. Неутралисати вишак киселине 5 mol/l раствором натријум-хидроксида (3.13.), користећи pH -метар. Разблажити водом до отприлике 100 ml. Додати 10 ml KOH/KCN раствора

(3.8.) и индикатор (3.4. или 3.5.). Благо промешати на мешалици (4.1.) и титрирати раствором EDTA (3.2.) (видети Напомене 9.2, 9.3. и 9.4.). „а“ су милилитри 0,05 mol/l раствора EDTA.

8) Изражавање резултата

За ђубрива на која се примењује ова метода (5 g ђубрива у 500 ml екстракта) проценат садржаја ђубрива је:

$$\text{MgO (\%)} \text{ у ђубриву} = [(b - a) \times T] / M,$$

$$\text{Mg (\%)} \text{ у ђубриву} = [(b - a) \times T'] / M,$$

где је:

а – милилитри 0,05 mol/l раствора EDTA коришћеног за титрацију у присуству калцеин или калкон карбонске киселине;

б – милилитри 0,05 mol/l раствора EDTA коришћеног за титрацију у присуству Ериохром црног-Т;

М – маса узорка садржана у аликвотном делу, у грамима;

Т – 0,2016 x mol/l EDTA раствора/0,05 (видети тачку 3.2.);

Т' – 0,1216 x mol/l EDTA раствора/0,05 (видети тачку 3.2.).

9) Напомене

9.1. Стехиометријски EDTA - метал однос у комплексометријским испитивањима је увек 1:1 каква год да је валенца метала и упркос чињеници да је EDTA четворовалентан. Стога ће концентрација EDTA титрациони раствор и стандардни раствори увек бити изражена у моларитету.

9.2. Комплексометријски индикатори су често осетљиви на ваздух. Раствор може изгубити боју током титрације. У овом случају, мора се додати једна или две капи индикатора. Ово је нарочито важно у случају Ериохром црног-Т и калкон-карбонске киселине.

9.3. Метал-индикаторски комплекси су често релативно стабилни и може потрајати док се боја не промени. Последње капи EDTA морају се због тога додавати полако и добро је додати кап 0,05 mol/l раствора магнезијума (3.1.) или калцијума (3.3.) како би видели да ли је већ дошло до промене боје. Ово је посебно важно у случају ериохром-магнезијум комплекса.

9.4. Промена-нестанак боје индикатора се не може уочити када се посматра вертикално, већ хоризонтално дуж раствора и чаша мора бити постављена насупрот беле позадине на добро осветљеном месту. Такође, прелазак-нестанак може бити лако запажен стављањем суда на стакло које је осветљено са доње стране (25 W лампа).

9.5. Ова испитивања захтевају велико искуство. Задатак укључује запажање промена боја стандардних раствора 3.1. и 3.3. Препоручљиво је да одређивање буде урађено од стране истог лабораторијског особља.

9.6. Уколико се користи EDTA гарантоване концентрације (нпр. Titrisol, Normex) може да се изостави контрола еквиваленце стандардних раствора 3.1, 3.2. и 3.3.

9.7. Раствори који садрже калијум-цијанид не смеју се испуштати у канализациону мрежу док се цијанид не преведе у безбедну компоненту, нпр. оксидацијом натријум-хипохлоритом у алкалној средини.

Метода бр. 8.9. Одређивање сулфата

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање сумпора присутаног у екстракту ђубрива у облику сулфата.

Ова метода се примењује код одређивања сулфата присутних у екстрактима ђубрива добијених у Методи бр. 8.1, Методи бр. 8.2, Методи бр. 8.3. и Методи бр. 8.4.

2) Принцип испитивања: Гравиметријско одређивање у облику баријум сулфата.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажена хлороводонична киселина: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. раствор баријум-хлорида ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$): 122 g/l ;

3.3. раствор сребро-нитрата: 5 g/l .

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. порцелански лончићи;

4.2. водено купатило;

4.3. сушница подешена на $1050\text{C} (\pm 10\text{C})$;

4.4. пећ за жарење подешена на $800\text{C} (\pm 50\text{C})$.

б) Поступак

6.1. Узорковање раствора: Одпипетирати аликвотни део једног од екстракованих раствора наведених у тачки 2. који садрже између 20 и 100 mg S или 50 и 250 mg SO_3 . Ставити аликвотни део у чашу одговарајућег капацитета. Додати 20 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1). Допунити водом до око 300 ml.

6.2. Припрема талоба: Довести раствор до кључања. Додати, кап по кап, око 20 ml раствора баријум-хлорида (3.2.), при том снажно мешати раствор. Оставити да кључа пар минута. Ставити чашу заједно са сахатним стаклом на кључало водено купатило (4.2.) један сат. Затим

оставити да стоји на температури (600C) док течност изнад талога не постане бистра. Одлити бистар раствор лагано кроз филтер папир који жарењем не даје пепео. Опрати талог неколико пута врелом водом. Наставити са испирањем талога на филтеру док филтрат не буде без хлорида. То може бити проверено коришћењем раствора сребро-нитрата (3.3.).

6.3. Спаљивање и мерење талога: Ставити филтер папир и талог у порцелански ватростални суд (4.1.) претходно измерен са тачношћу од 0,1 mg. Осушити у сушници (4.3.), а затим талог спалити у пећи на температури од око 800C пола сата (4.4.). Оставити да се охлади у ексикатору и измерити са тачношћу до 0,1 mg.

7) Изражавање резултата

Један mg баријум-сулфата одговара 0,137 mg S или 0,343 mg SO₃.

Процент сумпора (S) у ђубриву израчунава се на следећи начин:

$$S (\%) = w \times 0,0137 \times [v_1 / (v_2 \times m)],$$

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

где је:

w – маса баријум сулфатног талога, у милиграмима;

v₁ – запремина екстракционог раствора, у милилитрима;

v₂ – запремина аликвотног дела, у милилитрима

m – маса узорка, у грамима.

Метода бр. 8.10. Одређивање екстракованог натријума

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање натријума присутног у екстракту ђубрива, а примењује се на ђубрива у којима се декларише натријум.

2) Принцип испитивања

После одговарајућег разблажења екстракта добијеног Методом бр. 8.1. и/или Методом бр. 8.3. садржај натријума (Na) у раствору се одређује техником пламено-емисионе спектрофотометрије.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажена хлороводонична киселина: једна запремина HCl (d₂₀ = 1,18 g/ml) на једну запремину воде;

3.2. алуминијум нитрат [Al(NO₃)₃ × 9H₂O];

3.3. цезијум хлорид, (CsCl);

3.4. безводни натријум-хлорид (NaCl);

3.5. раствор цезијум-хлорида и алуминијум-нитрата, који се припрема на следећи начин: растворити у води 50 g цезијум-хлорида (3.3.) и 250 g алуминијум-нитрата (3.2.) у нормалном суду од 1000 ml. Допунити до ознаке водом и промућкати;

3.6. стандардни раствор натријума, mg Na /ml, који се припрема на следећи начин: растворити у води 2,542 g натријум-хлорида (3.4.) у нормалном суду од 1000 ml. Додати 10 ml хлороводоничне киселине (3.1). Допунити до ознаке водом и промућкати.

4) Лабораторијска опрема: Неопходан је пламени емисиони спектрофотометар подешен на 589,3 nm.

5) Калибрациони раствори

5.1. Одпипетирати 10 ml стандардног раствора (3.6.) у нормални суд од 250 ml. Допунити до ознаке и промућкати. Концентрација овог раствора је: 40 µg/ml Na.

5.2. Одпипетирати 0 ml, 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml и 25 ml стандардног раствора (5.1.) у нормалне судове од 100 ml. Додати у сваки суд 10 ml раствора (3.5.). Допунити до ознаке и промућкати. Концентрације ових раствора су: 0 µg/ml Na, 2 µg/ml Na, 4 µg/ml Na, 6 µg/ml Na, 8 µg/ml Na и 10 µg/ml Na.

6) Припрема раствора за мерење

У зависности од очекиваног садржаја натријума у екстракционом раствору као што је наведено у Методи бр. 8.1. и Методи бр. 8.3. (5 g ђубрива у 500 ml), извести разблаживање у складу са следећом табелом:

Na ₂ O (%)	Na (%)	Средњи раствор		Крајње разблажење		Степен разблажења
		Узорак (ml) (v ₂)	Разблажење до ml (v ₃)	Узорак (ml) (v ₄)	Разблажење до 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

Направити међуразблажења водом. За крајње разблажење додати 10 ml раствора (3.5.) у нормални суд од 100 ml.

За узорак од једног грама помножити запремину крајњег разблажења (v₄) са 5.

7) Одређивање

Припремити спектрометар (4.1) за мерење на 589,3 nm. Калибрисати инструмент мерењем емисија калибрационих раствора (5.2). Затим подесити осетљивост инструмента како би се користила читава његова скала онда када се користи најконцентрованији калибрациони раствор. Затим мерити емисију раствора узорка за испитивање (6). Поновити ову операцију три пута.

8) Изражавање резултата

Конструисати калибрациону криву узимајући средњу вредност емисија за сваки калибрациони раствор за ординату и одговарајуће концентрације, изражене у $\mu\text{g/ml}$ за апцису. Са ове калибрационе криве одредити концентрације натријума у раствору узорка. Израчунати количину натријума из стандардног раствора узимајући у обзир нивое разблажења. Изразити резултате као проценат узорка.

Процент натријума (Na) у ђубриву израчунава се на следећи начин:

$$\text{Na (\%)} = X \times (v_3/v_4) \times (v_1/v_2) \times (10^{-2}/m),$$

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

где је:

X – концентрација раствора употребљеног за пламенофотометријско мерење у $\mu\text{g/ml}$;

v1 – запремина екстракционог раствора, у милилитрима;

v2 – запремина аликвота у међуразблажењу, у милилитрима;

v3 – запремина међуразблажења, у милилитрима;

v4 – запремина аликвота коначног разблажења (до 100 ml), у милилитрима;

m – маса узорка, у грамима.

Метода бр. 9. ИСПИТИВАЊЕ МИКРОЕЛЕМЕНАТА ЧИЈИ ЈЕ САДРЖАЈ МАЊИ ОД 10% ИЛИ ЈЕДНАК 10%

Метода бр. 9.1. Екстракција укупних микроелемената

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за екстракцију следећих микроелемената: укупан бор, укупан кобалт, укупан бакар, укупно гвожђе, укупан манган, укупан молибдени и укупан цинк. Циљ је извести минималан број екстракција, користећи исти екстракт, када год је то могуће, да би се одредио укупан ниво сваког наведеног микроелемента.

Ова метода се примењује на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више) и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани садржај мањи или једнак 10%.

2) Принцип испитивања: Растварање у кључалој, разблаженој хлороводоничној киселини.

Напомена: Екстракција је емпиријска и не мора бити квантитативна зависно од производа или других састојака ђубрива. У случају одређених магнезијум оксида екстракована количина може бити знатно мања него укупна количина магнезијума коју производ садржи. Одговорност је произвођача ђубрива да осигура да декларисани садржај заиста и одговара екстракованој количини под условима који одговарају методи.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажена хлороводонична киселина, око 6 mol/l: једна запремина HCl (d₂₀ = 1,18 g/ml) на једну запремину воде;

3.2. концентровани амонијачни раствор (NH₄OH, d₂₀ = 0,9 g/ml).

4) Лабораторијска опрема: Неопходна је електрична грејна плоча са варијабилном температурном контролом.

Напомена: Када се одређује садржај бора једног екстракта, не користити боросиликатно стакло. Пошто метод укључује процес кључања пожељан је тефлон или силикат. Испрати стаклени суд темељно уколико је прат детерџентима који садрже борате.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Са прецизношћу од 1 mg измерити 2 до 10 g узорка ђубрива, у зависности од декларисаног садржаја микроелемента. Узорак ставити у чашу од 250 ml.

Следећа табела се користи да се добију коначни раствори који ће, после одговарајућег разблаживања, бити унутар мерног опсега за сваку методу.

Декларисани садржај микроелемента у ђубриву (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5 - 10
Маса узорка за испитивање (g)	10	5	2
Маса микроелемента у узорку (mg)	1	0,5-250	100-200
Запремина екстракта V(ml)	250	500	500
Концентрација микроелемента у екстракту (mg/l)	4	1-500	200-400

6.2. Припрема раствора: Ако је потребно, узорак навлажити са мало воде, додати пажљиво у малим количинама 10 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1.) по граму ђубрива, а затим додати око 50 ml воде. Покрити суд сахатним стаклом и промућкати. Довести до кључања на врелој плочи и оставити да кључа 30 минута. Оставити да се охлади, повремено мешајући. Квантитативно пренети у суд од 250 или 500 ml (видети табелу). Допунити водом до

запремине и темељно промућкати. Филтрирати кроз сув филтер у сув суд. Одбацити први филтрат. Екстракт мора бити савршено бистар. Препоручује се да одређивање буде изведено одмах по добијању бистрог филтрата, у супротном суд затворити.

Напомена: За екстракте у којима се одређује садржај бора подесити рН између 4 и 6 са концентрованим амонијачним раствором (3.2.).

7) Одређивање

Одређивање сваког микроелемента треба извести у аликвотним деловима како је приказано у методи за сваки микроелемент посебно.

Ако је потребно, одстранити органске хелатне или комплексне супстанце из аликвотног дела екстракта користећи Методу бр. 9.3. У случају одређивања атомском апсорционом спектрометријом, такво одстрањивање може бити непотребно.

Метода бр. 9.2. Екстракција водорастворљивих микроелемената

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за екстракцију водорастворљивих облика следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк.. Циљ је извести минималан број екстракција, користећи исти екстракт, када год је то могуће, да би се одредио укупан ниво сваког наведеног микроелемента.

Ова метода се примењује на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више) и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани садржај мањи или једнак 10%.

2) Принцип испитивања: Микроелементи се екстракују мућкањем ђубрива у води на 200С (± 20 С).

Напомена: Екстракција је емпиријска и може, али и не мора бити квантитативна.

3) Реагенси: За испитивање неопходан је разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 6 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) са једном запремином воде.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. ротациона мућкалица (35-40 обртаја у минути);

4.2. рН-метар.

Напомена: Када се одређује садржај бора у екстракту не користити боросиликатно стакло. Пошто метод укључује процес кључања пожељан је тефлон или силикат. Испрати стаклени суд темељно уколико је прат детерџентима који садрже борате.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Са преизношћу од 1 mg измерити 2 до 10 g узорка ђубрива, у зависности од декларисаног садржаја микроелемента. Узорак ставити у чашу од 250 ml.

Следећа табела се користи да се добију коначни раствори који ће, после одговарајућег разблаживања, бити унутар мерног опсега за сваку методу.

Декларисани садржај микроелемента у ђубриву (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5 - 10
Маса узорка за испитивање (g)	10	5	2
Маса микроелемента у узорку (mg)	1	0,5-250	100-200
Запремина екстракта V(ml)	250	500	500
Концентрација микроелемента у екстракту (mg/l)	4	1-500	200-400

6.2. Припрема раствора: Додати око 200 ml воде у суд од 250 ml или 400 ml воде у суд од 500 ml. Суд добро зачепити. Снажно промућкати руком како би се растворио узорак, затим ставити суд на ротациону мућкалицу и мућкати 30 минута. Допунити водом до запремине суда и добро промућкати.

6.3. Припрема раствора за испитивање: Филтрирати одмах у чист, сув суд. Зачепити суд. Одређивање извести одмах након филтрирања.

Напомена: Уколико филтрат постане постепено мутан, у суду запремине V_e урадити нову екстракцију пратећи тачке 6.1. и 6.2. Филтрирати у градуисани суд запремине W који је предходно осушен и у кога је стављено 5 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1). Зауставити филтрацију тачно у моменту достизања калибрационе ознаке. Добро промућкати.

Под овим условима вредност V приликом изражавања резултата је: $V = V_e \times W / (W - 5)$.

Разблажења приликом изражавања резултата зависе од вредности V .

7) Одређивање

Одређивање сваког микроелемента треба извести у аликвотним деловима како је приказано у методи за сваки посебан микроелемент. Ако је потребно, одстранити органске хелатне или комплексне супстанце из аликвотног дела екстракта користећи Методу бр. 9.3. У случају одређивања атомском апсорционом спектрометријом, такво одстрањивање може бити непотребно.

Метода бр. 9.3. Уклањање органских једињења из екстракта ђубрива

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за уклањање органских једињења из екстракта ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 9.1. и Методи бр. 9.2, односно на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више) и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микро елемент, ако је декларисани укупни или водорастворљиви садржај микроелемената мањи или једнак 10%.

Напомена: Присуство малих количина органске материје обично не утиче на одређивање помоћу атомске апсорпционе спектрометрије.

2) Принцип испитивања: Органска једињења се у аликвотном делу екстракта оксидују водоник-пероксидом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на 20 запремина воде;

3.2. раствор водоник-пероксида (30 % H₂O₂, $d_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$), без микроелемената.

4) Лабораторијска опрема: Неопходна је електрична грејна плоча са варијабилном температурном контролом.

5) Поступак

Узети 25 ml раствора екстракта добијеног Методом бр. 9.1. или 9.2. и ставити у чашу од 100 ml. У случају Методе бр. 9.2. додати 5 ml разблаженог раствора хлороводоничне киселине (3.1.). Затим додати 5 ml раствора водоник-пероксида (3.2.). Прекрити сахатним стаклом. Дозволити да дође до оксидације на собној температури око један сат, затим постепено довести до кључања које се одвија пола сата. Када се раствор охлади, ако је то потребно, додати додатних 5 ml водоник-пероксида. Затим оставити да кључа како би се отклонио сувишан водоник-пероксид. Охладити, квантитативно пренети у суд од 50 ml и допунити до запремине. Филтрирати уколико постоји потреба.

Треба обратити пажњу приликом узимања аликвота и рачунања процента микроелемената у производу.

Метода бр. 9.4. Одређивање микроелемената у екстракту ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом (општи поступак)

1) Примена методе

Овом методом прописан је општи поступак за испитивање садржаја одређених микроелемената у екстракту ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 9.1. и Методи бр. 9.2, односно на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више) и то следећих

микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани укупни или водорастворљиви садржај микроелемената мањи или једнак 10%.

Адаптације овог поступка за различите микроелементе су детаљно приказане у методама прописаним посебно за сваки микроелемент.

Напомена: Присуство малих количина органске материје обично не утиче на одређивање помоћу атомске апсорпционе спектрометрије.

2) Принцип испитивања

Након третирања екстракта, када је то потребно умањити или елиминисати ометајуће хемијске супстанце, екстракт се разблажује тако да његова концентрација буде у оптималном опсегу спектрометра на таласној дужини погодной за одређивање микроелемента.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1.) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1).

Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати.;

3.4. калибрациони раствори, за чију припрему видети методе одређивања за сваки микроелемент.

4) Лабораторијска опрема

Неопходан је атомски апсорпциони спектрометар опремљен са изворима који емитују зрачење карактеристично за микроелементе који се одређују.

Аналитичар мора пратити инструкције произвођача и бити упознат са опремом. Опрема мора бити подложна корекцијама да би се користила када је то потребно (Co и Zn). Гасови који се користе су ваздух и ацетилен.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора екстракта микроелемената који се одређују: видети Методу бр. 9.1. и/или Методу бр. 9.2, а ако је потребно и Методу бр. 9.3.

5.2. Третирање раствора за испитивање: Разблажити аликвотни део екстракта добијеног Методом бр. 9.1, Методом бр. 9.2. или Методом бр. 9.3. водом или/и хлороводоничном киселином (3.1. или 3.2.), тако да се у коначном раствору за мерење добије концентрација испитиваног микроелемента која одговара коришћеном калибрационом опсегу (6.2) и концентрација хлороводоничне киселине од најмање 0,5 mol/l, али не више од 2,5 mol/l. Ова операција може захтевати један или више сукцесивних разблажења.

Узети аликвотни део коначног раствора добијеног разблаживањем екстракта, нека (a) буде запремина у ml и сипати у суд од 100 ml. Када се одређује Co, Fe, Mn или садржај Zn додати 10 ml раствора лантан соли (3.3). Допунити са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати. Ово је коначни раствор за мерење. Нека D буде фактор разблажења.

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Припремити слепу пробу понављањем целог поступка од екстракционе фазе, изостављајући само узорак за испитивање.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Од радног калибрационог раствора припремљеног коришћењем методе дате за појединачне микроелементе, припремити у судовима од 100 ml серије од најмање 5 калибрационих раствора растуће концентрације унутар оптимума мерног опсега спектрометра. Уколико је потребно прилагодити концентрацију хлороводоничне киселине како би се што више приближила оној разблаженог тест раствора (5.2). За одређивање Co, Fe, Mn или Zn, додати 10 ml истог раствора лантан соли (3.3) која је коришћена у тачки 5.2. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

6.3. Одређивање: Припремити спектрометар (4) за одређивање и прилагодити таласној дужини датај у методи за појединачне микроелементе.

Усисати 3 пута, сукцесивно калибрационе растворе (6.2.), растворе за испитивање (5.2.) и слепу пробу (6.1), бележећи сваки резултат и испирати инструменат дестилованом водом између сваког усисавања.

Израдити калибрациону криву, уцртавајући просечно читавање спектрометра за сваки калибрациони раствор (6.2.) дуж ординате и одговарајуће концентрације микроелемента, изражене у $\mu\text{g/ml}$, дуж апсцисе. Из ове криве одредити концентрације релевантних микроелемената у раствору за испитивање, x_s (5.2.) и у слепој проби x_b (6.1.), изражавајући ове концентрације у $\mu\text{g/ml}$. Нацртати калибрациону криву.

8) Изражавање резултата

Процент микроелемената (E) у ђубриву је једнак:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 9.3:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

E – количина одређених микроелемената, изражених као проценат ђубрива;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), у $\mu\text{g/ml}$;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у $\mu\text{g/ml}$;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 9.1. или Методе бр. 9.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 9.1. или Методом бр. 9.2, у грамима.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3)...(v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 9.5. Одређивање бора у екстрактима ђубрива спектрометријски са azometin-Н

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање бора у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 9.1. и Методи бр. 9.2, односно на ђубрива са микроелементом бором и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент бор, а у којима је садржај бора декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

У раствору azometin-Н јони бора формирају жути комплекс, чија је концентрација одређена молекуларном апсорпционом спектрометријом на 410 nm. Ометајући јони су маскирани са EDTA.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. EDTA пуфер раствор, који се припрема на следећи начин: у суд од 500 ml који садржи 300 ml воде додати 75 g амонијум-ацетата ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$), 10 g динатријум соли етилен ди аминокетона тетра сирћетне киселине (Na_2EDTA), 40 ml сирћетне киселине (CH_3COOH , $d_{20} = 1,05 \text{ g/ml}$).

Допунити водом до запремине и добро промућкати. рН раствора проверити стакленом електродом и мора бити $4,8 \pm 0,1$;

3.2. раствор azometin-H, који се припрема на следећи начин: у суд од 200 ml ставити 10 ml пуфер раствора (3.1.), 400 mg azometina-H ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$) и 2 g аскорбинске киселине ($C_6H_8O_6$). Допунити до запремине и добро промућкати. Не припремати велике количине овог реагенса јер је стабилан само пар дана;

3.3. калибрациони раствори бора:

3.3.1. стандардни раствор бора (100 $\mu\text{g/ml}$ B), који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 0,5719 g борне киселине (H_3BO_3), измерене са тачношћу 0,1 mg, у води. Допунити до запремине суда са водом и добро промућкати. Пренети у пластичну боцу и чувати у фрижидеру;

3.3.2. радни раствор бора (10 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: ставити 50 g стандардног раствора бора (3.3.1) у суд од 500 ml. Допунити водом до запремине суда и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема

Неопходан је спектрометар подешен за молекуларну апсорпцију са киветама оптичког пута 10 mm и подешене таласне дужине од 410 nm.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора бора: видети Методу бр. 9.1. и/или Методу бр. 9.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 9.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Разблажити аликвотни део екстракта (5.1) да би се добила концентрација бора као у 6.2. Могу бити потребна два сукцесивна разблажења. Нека D буде фактор разблажења.

5.3. Припрема корекционог раствора: Ако је раствор за испитивање (5.2.) обојен, припремити одговарајући корекциони раствор, стављајући у пластични суд 5 ml раствора за испитивање (5.2.), 5 ml EDTA пуфер раствора (3.1.) и 5 ml воде и добро промућкати.

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Припремити слепу пробу понављањем целог поступка од екстракционе фазе, изостављајући само узорак за испитивање.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Пренети 0, 5, 10, 15, 20 и 25 ml радног калибрационог раствора (3.3.2.) у серију судова од 100 ml. Допунити до 100 ml са водом и добро промућкати. Ови раствори садрже између 0 и 2,5 $\mu\text{g/ml}$ бора.

6.3. Развијање боје: Пренети 5 ml калибрационих раствора (6.2.), раствора за испитивање и слепих проба у серију пластичних судова. Додати 5 ml EDTA пуферског раствора (3.1.). Додати раствор azometin-H (4.2.). Добро промућкати и оставити да се боја развија у мраку 2,5 до три сата.

6.4. Одређивање: Измерити апсорбанцу раствора добијених у тачки 6.3. и, ако је потребно корекционе растворе (5.3.), према води на таласној дужини 410 nm. Испрати кивете водом пре сваког новог читавања.

8) Изражавање резултата

Нацртати калибрациону криву концентрација калибрационих раствора (6.2.) дуж апцисе, а добијене апсорбанце на спектрометру (6.4.) дуж ординате.

Очитати са калибрационе криве концентрацију бора у слепој проби (6.1.), концентрацију бора у раствору за испитивање (5.2.) и, ако је раствор за испитивање обојен, тачну концентрацију раствора за испитивање. Да би израчунали овај последњи, одузети од апсорбанце корекционог раствора (5.3.) апсорбанцу раствора за испитивање (5.2.) и одредити тачну концентрацију раствора за испитивање. Забележити концентрацију раствора за испитивање (5.2.) са или без корекције као $X(x_s)$ и следеће пробе (x_b).

Процент бора (В) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$B (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 9.3:

$$B (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

В – количина бора изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у $\mu\text{g/ml}$;

x_b – концентрација следеће пробе (6.1.), у $\mu\text{g/ml}$;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 9.1. или Методе бр. 9.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 9.1. или Методом бр. 9.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1) и (a_2) узастопни аликутни делови и (v_1) и (v_2) запремине које одговарају њиховим разблажењима тада је фактор разблажења дат као:

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

Метода бр. 9.6. Одређивање кобалта у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање кобалта у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 9.1. и Методи бр. 9.2, односно на ђубрива са микроелементом кобалтом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементат кобалт, а у којима је садржај кобалта декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања: Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај кобалта се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl (d₂₀ = 1,18 g/ml) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl (d₂₀ = 1,18 g/ml) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La₂O₃) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида (LaCl₃ × 7H₂O) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [La(NO₃)₃ × 6H₂O] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [La₂(SO₄)₃ × 9H₂O] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати.;

3.4. калибрациони раствори кобалта:

3.4.1. стандардни раствор кобалта (1000 µg/ml), који се припрема на следећи начин: у чашу од 250 ml измерити 1 g кобалта (Co) са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и грејати до потпуног растварања кобалта. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.4.2. радни раствор кобалта (100 µg/ml), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 10 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 100 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема

Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 9.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за кобалт (240,7 nm). Спектрометар мора имати могућност корекције.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора кобалта: Видети Методу бр. 9.1. и/или Методу бр. 9.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 9.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 9.4. (5.2.). Раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантанове соли (3.3.).

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Видети Методу бр. 9.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантанове соли коришћеног у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 9.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0-5 µg/ml кобалта, отпепирати 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0 µg/ml Co, 0,5 µg/ml Co, 1 µg/ml Co, 2 µg/ml Co, 3 µg/ml Co, 4 µg/ml Co и 5 µg/ml Co.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 9.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 240,7 nm.

8) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 9.4. (7.).

Процент кобалта (Co) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Co (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 9.3:

$$\text{Co (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

Co – количина кобалта изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 9.1. или Методе бр. 9.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 9.1. или Методом бр. 9.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3),...(v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 9.7. Одређивање бакра у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање бакра у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 9.1. и Методи бр. 9.2, односно на ђубрива са микроелементом багром и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент бакар, а у којима је садржај бакра декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај бакра се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствор водоник-пероксида (30 % H₂O₂, $d_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$), без микроелемената;

3.4. калибрациони раствори бакра:

3.4.1. стандардни раствор бакра (1000 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: у чашу од 250 ml измерити 1 g бакра (Cu) са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и 5 ml раствора водоник-пероксид (3.3.) и грејати до потпуног растварања бакра. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.4.2. радни раствор бакра (100 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 9.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за бакар (324,8 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора бакра: Видети Методу бр. 9.1. и/или Методу бр. 9.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 9.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 9.4. (5.2.).

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Видети Методу бр. 9.4. (6.1.).

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 9.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0-5 µg/ml бакра, отпепирати 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 µg/ml бакра.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 9.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 324,8 nm.

8) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 9.4. (7.).

Процент бакра (Cu) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Cu (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 9.3:

$$\text{Cu (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

Co – количина бакра изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 9.1. или Методе бр. 9.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 9.1. или Методом бр. 9.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a₁), (a₂), (a₃)... (a_i) и (a) аликвотни делови и (v₁), (v₂), (v₃)... (v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 9.8. Одређивање гвожђа у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање гвожђа у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 9.1. и Методи бр. 9.2, односно на ђубрива са микроелементом гвожђем и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент гвожђа, а у којима је садржај гвожђа декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања: Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај гвожђа се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствор водоник-пероксида (30 % H₂O₂, $d_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$), без микроелемената;

3.4. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.4.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La₂O₃) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.4.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида (LaCl₃ x 7H₂O) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [La(NO₃)₃ x 6H₂O] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [La₂(SO₄)₃ x 9H₂O] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати;

3.5. калибрациони раствори гвожђа:

3.5.1. стандардни раствор гвожђа (1000 µg/ml), који се припрема на следећи начин: у чашу од 500 ml измерити 1 g гвоздене жице са тачношћу 0,1 mg, додати 200 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и 15 ml раствора водоник-пероксид (3.3.) и грејати до потпуног растварања гвожђа. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.5.2. радни раствор гвожђа (100 µg/ml), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 9.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за гвожђе (248,3 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора гвожђа: Видети Методу бр. 9.1. и/или Методу бр. 9.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 9.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 9.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

б) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Видети Методу бр. 9.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 9.4. (6.2). За оптимални опсег одређивања од 0-10 µg/ml гвожђа, отпепирати 0 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml и 10 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0 µg/ml Fe, 2 µg/ml Fe, 4 µg/ml Fe, 6 µg/ml Fe, 8 µg/ml Fe и 10 µg/ml Fe.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 9.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 248,3 nm.

8) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 9.4. (7.).

Процент гвожђа (Fe) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 9.3:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

Fe – количина гвожђа изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 9.1. или Методе бр. 9.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 9.1. или Методом бр. 9.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3),...(v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 9.9. Одређивање мангана у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање мангана у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 9.1. и Методи бр. 9.2, односно на ђубрива са микроелементом манганом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент манган, а у којима је садржај мангана декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања: Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај мангана се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1).

Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати.;

3.4. калибрациони раствори мангана:

3.5.1. стандардни раствор мангана (1000 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: у чашу од 250 ml измерити 1 g мангана са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и грејати до потпуног растварања мангана. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.5.2. радни раствор мангана (100 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 9.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за манган (279,6 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора мангана: Видети Методу бр. 9.1. и/или Методу бр. 9.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 9.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 9.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Видети Методу бр. 9.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 9.4. (6.2). За оптимални опсег одређивања од 0-5 µg/ml мангана, отпепирати 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0 µg/ml Mn, 0,5 µg/ml Mn, 1 µg/ml Mn, 2 µg/ml Mn, 3 µg/ml Mn, 4 µg/ml Mn и 5 µg/ml Mn.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 9.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 279,6 nm.

8) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 9.4. (7.).

Процент мангана (Mn) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Mn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 9.3:

$$\text{Mn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

Mn – количина мангана изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 9.1. или Методе бр. 9.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 9.1. или Методом бр. 9.2, у грамима.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1) , (a_2) , (a_3) ... (a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1) , (v_2) , (v_3) ,... (v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 9.10. Одређивање молибдена у екстрактима ђубрива спектрометријски помоћу комплекса са амонијум-тиоцијанатом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање молибдена у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 9.1. и Методи бр. 9.2, односно на ђубрива са микроелементом молибденом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент молибден, а у којима је садржај молибдена декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Молибден (V) формира комплекс $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ у алкалној средини са SCN-јонима. Комплекс је екстрахован n-butyl acetatom. Ометајући јони, као што је случај са Fe-јонима, заостају у воденој фази. Жуто-наранџаста боја се одређује молекуларно апсорпционом спектрометријом на 470 nm.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. раствор бакра (70 mg/l) у 1,5 mol/l хлороводоничној киселини, који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 275 mg бакар-сулфата пентахидрата ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), измерених са тачношћу 0,1 mg, са 250 ml раствора 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Допунити водом до запремине суда и добро промућкати;

3.3. раствор аскорбинске киселине (50 g/l): који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 50 g аскорбинске киселине ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) водом. Допунити до запремине суда, добро промућкати и чувати у фрижидеру;

3.4. n-butyl acetat;

3.5. раствор амонијум-тиоцијаната (NH_4SCN) 0,2 mol/l, који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 15,224 g амонијум-тиоцијаната у води. Допунити до запремине суда, добро промућкати и чувати у тамној боци;

3.6. раствор калај-хлорида ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) (50 g/l) у 2 mol/l хлороводоничној киселини: овај раствор мора бити савршено бистар и припремљен непосредно пре употребе. Мора бити

коришћен веома чист калај-хлорид јер у супротном раствор неће бити бистар. Да би се припремило 100 ml раствора, растворити 5 g калај-хлорида у 35 ml 6 mol/l раствора хлороводоничне киселине (3.1.). Додати 10 ml раствора бакра (3.2). Допунити до запремине суда и добро промућкати;

3.7. калибрациони раствори молибдена:

3.7.1. стандардни раствор молибдена (500 µg/ml), који се припрема на следећи начин: у суд од 1000 ml растворити 0,920 g амонијум молибдата тетрахидрата [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ x 4H₂O]], измерених са тачношћу 0,1 mg, у 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Допунити водом до запремине суда и добро промућкати;

3.7.2. средњи раствор молибдена (25 µg/ml) , који се припрема на следећи начин: одпипетирати 25 ml стандардног раствора (3.7.1.) у суд од 500 ml. Допунити до запремине са 6 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.1.) и добро промућкати;

3.7.2. радни раствор молибдена (2,5 µg/ml), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 10 ml средњег раствора (3.7.2.) у суд од 100 ml. Допунити до запремине са 6 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.1.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. спектрометар подешен за молекуларну апсорпцију са киветама од 20 mm оптичког пута и таласне дужине 470 nm;

4.2. левкови за одвајање од 200 или 250 ml.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Екстракт раствора молибдена: Видети Методу бр. 9.1. и/или Методу бр. 9.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 9.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Разблажити аликвотни део екстракта (5.1.) са 6 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.1.) да се добије одговарајућа концентрација молибдена. Фактор разблажења је D. Узети аликвотни део (a) из раствора екстракта који садржи 1 до 12 µg молибдена и ставити је у левак за одвајање (4.2.). Допунити до 50 ml са 6 раствором хлороводоничне киселине (3.1.).

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Припрема се изводи понављањем целог поступка од екстракционе фазе, изузимајући једино узорак за испитивање..

6.2. Припрема калибрационих раствора: Припремити низ од најмање 6 калибрационих раствора растуће концентрације који одговарају оптималном опсегу спектрометра. За интервал 0-12,5 µg молибдена, одпипетирати 0 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml и 5 ml радног раствора (3.7.3.) у левак за одвајање (4.2.). Допунити до 50 ml са 6 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.1.). Левкови садрже 0 µg Мо, 2,5 µg Мо, 5 µg Мо, 7,5 µg Мо, 10 µg Мо и 12,5 µg Мо.

6.3. Развијање и одвајање комплекса: У сваки левак за одвајање (5.2, 6.1. и 6.2.) додати следећим редом: 10 ml раствора бабра (3.2.), 20 ml раствора аскорбинске киселине (3.3.). Темељно измешати и сачекати 2 или 3 минута, затим додати: 10 ml n-butil acetata (3.4.) користећи прецизну пипету и 20 ml раствора тиоцијаната (3.5.). Мућкати један минут да би се екстраковао комплекс у органској фази. Оставити да се исталожи. Након одвајања две фазе извући целу водену фазу и одбацити је, затим опрати органску фазу са 10 ml раствора калај-хлорида (3.6.). Мућкати један минут. Оставити да се исталожи и извући целу водену фазу. Сакупити органску фазу у кивету за испитивање која ће омогућити сакупљање капи воде у суспензију.

6.4. Одређивање: Измерити апсорбанце раствора добијених у тачки 6.3. на таласној дужини 470 nm користећи 0 µg/ml молибдена калибрационог раствора (6.2) као референтне вредности.

7) Изражавање резултата

Конструисати калибрациону криву распоређујући одговарајуће масе молибдена у калибрационим растворима (6.2.), изражене у µg дуж апцисе и одговарајућих вредности апсорбанце (6.4.) дате спектрометарским читавањем дуж ординате. Из ове криве одредити масу молибдена у раствору за испитивање (5.2.) и слепој проби (6.1.). Ове масе су обележене (xs) и (xb).

Процент молибдена (Mo) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Mo (\%)} = [(x_s - x_b) \times V/a \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 9.3:

$$\text{Mo (\%)} = [(x_s - x_b) \times V/a \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

Mo – количина молибдена изражена у процентима;

a – запремина аликвота узетог из последњег разблаженог раствора (5.2.), у милилитрима;

x_s – маса молибдена у раствору за испитивање (5.2.), у µg/g;

x_b – маса молибдена у слепој проби (6.1.), у µg/g;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 9.1. или Методе бр. 9.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 9.1. или Методом бр. 9.2, у грамима.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a₁), (a₂) сукцесивне аликвотни делови и (v₁), (v₂) запремине које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак:

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

Метода бр. 9.11. Одређивање цинка у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање цинка у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 9.1. и Методи бр. 9.2, односно на ђубрива са микроелементом цинка и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент цинка, а у којима је садржај цинка декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај цинка се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати.;

3.4. калибрациони раствори цинка:

3.5.1. стандардни раствор цинка (1000 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: у чашу од 1000 ml растворити 1 g цинка у праху или плочицама са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Када се потпуно истопа, допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.5.2. радни раствор цинка (100 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: разблажити 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.)

у суду од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 9.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за цинк (213, 8 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора цинка: Видети Методу бр. 9.1. и/или Методу бр. 9.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 9.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 9.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Видети Методу бр. 9.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 9.4. (6.2). За оптимални опсег одређивања од 0-5 µg/ml цинка, отпепирати 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 и 5 µg/ml цинка.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 9.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 213,8 nm.

8) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 9.4. (7.).

Процент цинка (Zn) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 9.3:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

Zn – количина цинка изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 9.1.или Методе бр. 9.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 9.1. или Методом бр. 9.2, у грамима.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1) , (a_2) , (a_3) ... (a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1) , (v_2) , (v_3) ,... (v_i) и (100) запремине у мл које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 10. ИСПИТИВАЊЕ МИКРОЕЛЕМЕНАТА ЧИЈИ ЈЕ САДРЖАЈ ВЕЋИ ОД 10 %

Метода бр. 10.1. Екстракција укупних микроелемената

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за екстракцију следећих микроелемената: укупан бор, укупан кобалт, укупан бакар, укупно гвожђе, укупан манган, укупан молибден и укупан цинк. Циљ је извести минималан број екстракција, користећи исти екстракт, када год је то могуће, да би се одредио укупан ниво сваког наведеног микроелемента.

Ова метода се примењује на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више) и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани садржај већи од 10%.

2) Принцип испитивања: Растварање у кључалој, разблаженој хлороводоничној киселини.

Напомена: Екстракција је емпиријска и не мора бити квантитативна зависно од производа или других састојака ђубрива. У случају одређених магнезијум оксида екстракована количина може бити знатно мања него укупна количина магнезијума коју производ садржи. Одговорност је произвођача ђубрива да осигура да декларисани садржај заиста и одговара екстракованој количини под условима који одговарају методи.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажена хлороводонична киселина, око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на једну запремину воде;

3.2. концентровани амонијачни раствор (NH_4OH , $d_{20} = 0,9$ g/ml).

4) Лабораторијска опрема: Неопходна је електрична грејна плоча са варијабилном температурном контролом.

Напомена: Када се одређује садржај бора једног екстракта, не користити боросиликатно стакло. Пошто метод укључује процес кључања пожељан је тефлон или силикат. Испрати стаклени суд темељно уколико је прат детерџентима који садрже борате.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Са преизношћу од 1 mg измерити 1 до 2 g узорка ђубрива, у зависности од декларисаног садржаја микроелемента. Узорак ставити у чашу од 250 ml.

Следећа табела се користи да се добију коначни раствори који ће, после одговарајућег разблаживања, бити унутар мерног опсега за сваку методу.

Декларисани садржај микроелемента у ђубриву (%)	>10 - < 25	≥ 25
Маса узорка за испитивање (g)	2	1
Маса микроелемента у узорку (mg)	> 200 - < 500	≥ 250
Запремина екстракта V(ml)	500	500
Концентрација микроелемента у екстракту (mg/l)	> 400 - < 1 000	≥ 500

6.2. Припрема раствора: Ако је потребно, узорак навлажити са мало воде, додати пажљиво у малим количинама 10 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1.) по граму ђубрива, а затим додати око 50 ml воде. Покрити суд сахатним стаклом и промућкати. Довести до кључања на врелој плочи и оставити да кључа 30 минута. Оставити да се охлади, повремено мешајући. Квантитативно пренети у суд од 250 или 500 ml (видети табелу). Допунити водом до запремине и темељно промућкати. Филтрирати кроз сув филтер у сув суд. Одбацили први филтрат. Екстракт мора бити савршено бистар. Препоручује се да одређивање буде изведено одмах по добијању бистрог филтрата, у супротном суд затворити.

Напомена: За екстракте у којима се одређује садржај бора подесити рН између 4 и 6 са концентрованим амонијачним раствором (3.2.).

7) Одређивање

Одређивање сваког микроелемента треба извести у аликвотним деловима како је приказано у методи за сваки микроелемент посебно. Метода бр. 10.5, Метода бр. 10.6, Метода бр. 10.7, Метода бр. 10.9. и Метода бр. 10.10. се не користити за одређивање микроелемената присутних у хелатном или комплексном облику. У тим случајевима, пре одређивања мора се користити Метода бр. 10.3. У случају одређивања атомском апсорционом спектрометријом, такво одстрањивање може бити непотребно.

Метода бр. 10.2. Екстракција водорастворљивих микроелемената

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за екстракцију водорастворљивих облика следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Циљ је извести минималан број екстракција, користећи исти екстракт, када год је то могуће, да би се одредио укупан ниво сваког наведеног микроелемента.

Ова метода се примењује на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више) и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани садржај већи од 10%.

2) Принцип испитивања: Микроелементи се екстракују мућкањем ђубрива у води на 200С ($\pm 20С$).

Напомена: Екстракција је емпиријска и може, али и не мора бити квантитативна.

3) Реагенси

За испитивање неопходан је разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 6 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са једном запремином воде.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је ротациона мућкалица (35-40 обртаја у минути)

Напомена: Када се одређује садржај бора у екстракту не користити боросиликатно стакло. Пошто метод укључује процес кључања пожељан је тефлон или силикат. Испрати стаклени суд темељно уколико је прат детерџентима који садрже борате.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1. Припрема узорка за испитивање.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Са преизношћу од 1 mg измерити 1 до 2 g узорка ђубрива, у зависности од декларисаног садржаја микроелемента. Узорак ставити у чашу од 250 ml.

Следећа табела се користи да се добију коначни раствори који ће, после одговарајућег разблаживања, бити унутар мерног опсега за сваку методу.

Декларисани садржај микроелемента у ђубриву (%)	>10 - < 25	≥ 25
Маса узорка за испитивање (g)	2	1
Маса микроелемента у узорку (mg)	> 200 - < 500	≥ 250
Запремина екстракта V(ml)	500	500
Концентрација микроелемента у екстракту (mg/l)	> 400 - < 1 000	≥ 500

6.2. Припрема раствора: Додати око 400 ml воде. Добро зачепити суд. Снажно промућкати руком да би се узорак распршио, а затим га мућкати 30 минута на ротационом мешачу. Допунити водом до запремине суда и добро промућкати.

6.3. Припрема раствора за испитивање: Филтрирати одмах у чист, сув суд. Зачепити суд. Одређивање извести одмах након филтрирања.

Напомена: Уколико филтрат постане постепено мутан, у суду запремине V_e урадити нову екстракцију пратећи тачке 6.1. и 6.2. Филтрирати у градуисани суд запремине W који је предходно осушен и у кога је стављено 5 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1). Зауставити филтрацију тачно у моменту достизања калибрационе ознаке. Добро промућкати.

Под овим условима вредност V приликом изражавања резултата је: $V = V_e \times W / (W - 5)$.

Разблажења приликом изражавања резултата зависе од вредности V .

7) Одређивање

Одређивање сваког микроелемента треба извести у аликвотним деловима како је приказано у методи за сваки микроелемент посебно.

Метода бр. 10.5, Метода бр. 10.6, Метода бр. 10.7, Метода бр. 10.9 и Метода бр. 10.10. се не користити за одређивање микроелемената присутних у хелатном или комплексном облику. У тим случајевима, пре одређивања мора се користити Метода бр. 10.3.

У случају одређивања атомском апсорционом спектрометријом, такво одстрањивање може бити непотребно.

Метода бр. 10.3. Уклањање органских једињења из екстраката ђубрива

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за уклањање органских једињења из екстраката ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, односно на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више) и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микро елемент, ако је декларисани укупни или водорастворљиви садржај микроелемената већи од 10%.

Напомена: Присуство малих количина органске материје обично не утиче на одређивање помоћу атомске апсорпционе спектрометрије.

2) Принцип испитивања: Органска једињења се у аликвотнем делу екстракта оксидују водоник-пероксидом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на 20 запремина воде;

3.2. раствор водоник-пероксида (30 % H₂O₂, $d_{20} = 1,11$ g/ml), без микроелемената.

4) Лабораторијска опрема: Неопходна је електрична грејна плоча са варијабилном температурном контролом.

5) Поступак

Уzeti 25 ml раствора екстракта добијеног Методом бр. 9.1. или 9.2. и ставити у чашу од 100 ml. У случају Методе бр. 9.2. додати 5 ml разблаженог раствора хлороводоничне киселине (3.1.). Затим додати 5 ml раствора водоник-пероксида (3.2.). Прекрити сахатним стаклом. Дозволити да дође до оксидације на собној температури око један сат, затим постепено довести до кључања које се одвија пола сата. Када се раствор охлади, ако је то потребно, додати додатних 5 ml водоник-пероксида. Затим оставити да кључа како би се отклонио сувишан водоник-пероксид. Охладити, квантитативно пренети у суд од 50 ml и допунити до запремине. Филтрирати уколико постоји потреба.

Треба обратити пажњу приликом узимања аликвота и рачунања процента микроелемената у производу.

Метода бр. 10.4. Одређивање микроелемената у екстракту ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом (општи поступак)

1) Примена методе

Овом методом прописан је општи поступак за испитивање садржаја гвожђа и цинка у екстракту ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, односно на ђубрива са микроелементима гвожђем и цинком и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе гвожђе и цинк. Примењује се ако је декларисани укупни или водорастворљиви садржај гвожђа и цинка већи од 10%.

Адаптације овог поступка за различите микроелементе су детаљно приказане у методама прописаним посебно за сваки микроелемент.

Напомена: Присуство малих количина органске материје обично не утиче на одређивање помоћу атомске апсорпционе спектрометрије.

2) Принцип испитивања

Након третирања екстракта, када је то потребно умањити или елиминисати ометајуће хемијске супстанце, екстракт се разблажује тако да његова концентрација буде у оптималном опсегу спектрометра на таласној дужини погодной за одређивање микроелемента.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20}=1,18$ g/ml) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), за одређивање гвожђа (Fe) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидам раствореним у хлороводоничној киселини (3.1.) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати.;

3.4. калибрациони раствори, за чију припрему видети методе одређивања за сваки микроелемент.

4) Лабораторијска опрема

Неопходан је атомски апсорпциони спектрометар опремљен са изворима који емитују зрачење карактеристично за микроелементе који се одређују. Аналитичар мора да прати инструкције произвођача и мора бити упознат са уређајем. Уређај мора бити подложен адаптацијама да би се користио када је то потребно (на пример за Zn). Гасови који се користе су ваздух и ацетилен.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора екстракта микроелемената који се одређују: видети Методу бр. 10.1. и/или Методу бр. 10.2, а ако је потребно и Методу бр. 10.3.

5.2. Третирање раствора за испитивање: Разблажити аликвотни део екстракта добијеног Методом бр. 10.1, Методом бр. 10.2. или Методом бр. 10.3. водом или/и хлороводоничном киселином (3.1. или 3.2.), тако да се у коначном раствору за мерење добије концентрација испитиваног микроелемента која одговара коришћеном калибрационом опсегу (6.2) и концентрација хлороводоничне киселине од најмање 0,5 mol/l, али не више од 2,5 mol/l. Ова операција може захтевати један или више сукцесивних разблажења.

Узети аликвотни део коначног раствора добијеног разблаживањем екстракта, нека (а) буде запремина у ml и сипати у суд од 100 ml. Додати 10 ml раствора лантан соли (3.3). Допунити са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати. Ово је коначни раствор за мерење. Нека D буде фактор разблажења.

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Припремити слепу пробу понављањем целог поступка од екстракционе фазе, изостављајући само узорак за испитивање.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Од радног калибрационог раствора припремљеног коришћењем методе дате за појединачне микроелементе, припремити у судовима од 100 ml

серије од најмање 5 калибрационих раствора растуће концентрације унутар оптимума мерног опсега спектрометра. Уколико је потребно прилагодити концентрацију хлороводоничне киселине како би се што више приближила оној разблаженог тест раствора (5.2). За одређивање Fe или Zn, додати 10 ml истог раствора лантан соли (3.3) која је коришћена у тачки 5.2. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

6.3. Одређивање: Припремити спектрометар (4) за одређивање и прилагодити таласној дужини датај у методи за појединачне микроелементе.

Усисати 3 пута, сукцесивно калибрационе растворе (6.2.), растворе за испитивање (5.2.) и слепо пробу (6.1), бележећи сваки резултат и испирати инструменат дестилованом водом између сваког усисавања.

Урадити калибрациону криву, уцртавајући просечно читавање спектрометра за сваки калибрациони раствор (6.2.) дуж ординате и одговарајуће концентрације микроелемента, изражене у $\mu\text{g/ml}$, дуж апсцисе. Из ове криве одредити концентрације релевантних микроелемената у раствору за испитивање, x_s (5.2.) и у слепој проби x_b (6.1.), изражавајући ове концентрације у $\mu\text{g/ml}$. Нацртати калибрациону криву.

8) Изражавање резултата

Процент микроелемената (E) у ђубриву је једнак:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 10.3:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је :

E – количина одређених микроелемената, изражених као проценат ђубрива;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), у $\mu\text{g/ml}$;

x_b – концентрација слепог пробе (6.1.), у $\mu\text{g/ml}$;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 9.1. или Методе бр. 9.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 9.1. или Методом бр. 9.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3)...(v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 10.5. Одређивање бора у екстрактима ђубрива ацидиметријском титрацијом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање бора у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, односно на ђубрива са микроелементом бором и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент бор, а у којима је садржај бора декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Манитолбор комплекс је формиран следећом реакцијом бора са манитолом $C_6H_8(OH)_6 + H_3BO_3 \rightarrow C_6H_8(OH)_6B + H_2O$. Комплекс се титрира са раствором натријум-хидроксида до рН 6,3.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. раствор индикатора метил-црвеног, који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 грам метил-црвеног ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) у 50 ml 95% етанола (у нормални суд од 100 ml). Допунити до 100 ml водом и добро промућкати;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствор натријум-хидроксида (NaOH), око 0,5 mol/l, који мора бити без присуства угљен диоксида, а припрема се на следећи начин: растворити 20 g натријум-хидроксида у пелетираном облику у нормалном суду од 1 литра који садржи 800 ml кључале воде. Када се раствор охлади допунити до 1000 ml кључалом водом и добро промућкати;

3.4. стандардни раствор натријум-хидроксида (NaOH), око 0,025 mol/l, који мора бити без присуства угљен диоксида, а припрема се на следећи начин: разблажити 0,5 mol/l раствор натријум-хидроксида (3.3.) 20 пута са кључалом водом и добро промућкати. Вредност раствора изражава се као бор (B) (као у тачки 8.);

3.5. калибрациони раствор бора (100 $\mu\text{g/ml B}$), који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 0,5719 g борне киселине (H_3BO_3), измерене са тачношћу 0,1 mg, у води. Допунити до запремине суда са водом и добро промућкати. Пренети у пластичну боцу и чувати у фрижидеру;

3.6. натријум-хлорид (NaCl).

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. рН-метар са стакленом електродом;

4.2. магнетна мешалица;

4.3. чаша од 400 ml са тефлонским штапићем.

5) Припрема раствора за испитивање: видети Методу бр. 10.1. и/или Методу бр. 10.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 10.3.

6) Поступак испитивања

У чашу од 400 ml (4.3.) одпипетирати аликвотни део (а) екстракта (5.1.) који садржи 2-4 mg В. Додати 150 ml воде. Додати неколико капи раствора индикатора метил црвеног (3.1.). У случају екстракције по Методи бр. 10.2. Закиселити раствор додатком раствора хлороводоничне киселине 0,5 mol/l (3.2.) до промене боје раствора индикатора, затим додати још 0,5 ml раствора хлороводоничне киселине 0,5 mol/l (3.2.). Након додавања 3 g натријум-хлорида (3.7.) довести до кључања како би се отклонио угљен-диоксид. Оставити да се охлади. Ставити чашу на магнетну мешалицу (4.2.) и убацити предходно калибрисане електроде рН-метра (4.1). Подесити рН на тачно 6,3, прво са 0,5 mol/l раствором натријум-хидроксида (3.3.), затим са 0,025 mol/l стандардним раствором натријум-хидроксида (3.4.). Додати 20 g D-manitola (3.6.), потпуно растворити и добро промућкати. Титрирати са 0,025 mol/l стандардним раствором натријум-хидроксида (3.4.) до рН 6,3 (стабилног најмање 1 минут). Нека X1 буде захтевана запремина.

7) Слепа проба

Припремити раствор слепе пробе понављањем целог поступка од фазе припреме раствора, изузимајући само ђубриво. Нека X₀ буде захтевана запремина.

8) Раствор NaOH (3.4.) изражен као вредност бора (В)

У чашу од 400 ml одпипетирати 20 ml (2,0 mg В) калибрационог раствора (3.5.) и додати неколико капи индикатора метил црвеног (3.1.). Додати 3 g натријум-хлорида (3.7.) и раствор хлороводоничне киселине (3.2.) до тачке промене боје раствора индикатора (3.1.). Допунити запремину до око 150 ml и постепено загревати до кључања да би се елиминисао угљен-диоксид. Оставити да се охлади. Ставити чашу на магнетну мешалицу (4.2.) и увести предходно калибрисане електроде рН-метра (4.1). Подесити рН на тачно 6,3, прво са 0,5 mol/l раствором натријум-хидроксида (4.3.), а затим са 0,025 mol/l стандардним раствором натријум-хидроксида (3.4.). Додати 20 g D-manitola (3.6.), потпуно растворити и добро промућкати. Титрирати са 0,025 mol/l раствором натријум-хидроксида (3.3.) до рН 6,3 (стабилног најмање 1 минут). Нека V₁ буде захтевана запремина.

Припремити слепу пробу на исти начин, замењујући калибрациони раствор са 20 ml воде. Нека V₀ буде захтевана запремина.

Вредност бора (F), у mg/ml стандардног раствора натријум-хидроксида (3.4.) је:

$$F \text{ (у mg/ml)} = 2 / (V_1 - V_0).$$

1 ml тачно 0,025 mol/l раствора натријум-хидроксида одговара количини од 0,27025 mg В.

9) Изражавање резултата

Процент бора (В) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$B (\%) = [(X1-X0) \times F \times V] / 10 \times a \times M,$$

где је:

B – количина бора изражена у процентима;

X1 – запремина 0,025 mol/l раствора натријум-хидроксида (3.4.), потребног за раствор за испитивање, у милилитрима;

X0 – запремина 0,025 mol/l раствора натријум-хидроксида (3.4.), потребног за слепу пробу, у милилитрима;

F – садржај бора (B) у 0,025 mol/l раствора натријум-хидроксида (3.4.), у mg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 10.1. или Методе бр. 10.2, у милилитрима;

a – запремина аликвота (6.1.) узета из екстракта раствора (5.1.), у милилитрима;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 10.1. или Методом бр. 10.2, у грамима.

Метода бр. 10.6. Одређивање кобалта у екстракту ђубрива гравиметријском методом са 1-nitroso-2-naftolom

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање кобалта у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, односно на ђубрива са микроелементом кобалтом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементат кобалт, а у којима је садржај кобалта декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Кобалт III таложи се са 1-nitroso-2-naftolom дајући црвени талог $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Након што се кобалт присутан у екстракту доведе до кобалт III, таложи се у киселој средини раствором 1-nitroso-2-naftola. Након филтрације, талог се пере и суши до константне масе и потом мери као $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. раствор водоник-пероксида (H_2O_2 , $d_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$) 30%;

3.2. раствор натријум хидроксида (NaOH), око 2 mol/l, који се припрема на следећи начин: растворити 8 g натријум-хидроксида у пелетама у 100 ml воде;

3.3. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.4. сирћетна киселина (99% CH₃CO₂H) (d₂₀ = 1,05 g/ml);

3.5. раствор сирћетне киселине (1:2), око 6 mol/l, који се припрема на следећи начин: помешати једну запремину сирћетне киселине (3.4.) са две запремине воде;

3.6. раствор 1-nitroso-2-naftolom у 100 ml сирћетне киселине (3.4.). Додати 100 ml млаке воде. Добро промућкати. Одмах филтрирати. Добијени раствор мора бити одмах употребљен.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. лончић за филтрирање Р 16/ISO 4 793, порозност 4, капацитета 30 ml или 50 ml;

4.2. сушница, подешена на температуру 1300C (±20C).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора кобалта: Видети Методу бр. 10.1. и/или Методу бр. 10.2.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Ставити аликвотни део екстракта који не садржи више од 20 mg кобалта у чашу од 400 ml. Ако је екстракт добијен методом 10.2. закиселити са пет капи хлороводоничне киселине (3.3.). Додати око 10 ml раствора водоник-пероксида (3.1.). Дозволити да оксидант делује у хладном стању петнаест минута, а затим допунити водом до око 100 ml. Покрити суд сахатним стаклом. Довести раствор до тачке кључања и оставити да кључа око десет минута. Охладити, начинити га алкалним додавањем раствора NaOH, кап по кап, док црни кобалт-хидроксид не почне да се таложи.

6) Поступак

Додати 10 ml сирћетне киселине (3.4.) и допунити раствор са водом до око 200 ml. Загревати до кључања. Користећи бирету додати 20 ml 1-nitroso-2-naftola (3.6.), кап по кап, непрекидно мешајући. Завршити снажним мешањем како би дошло до коагулације талоба. Филтрирати кроз предходно измерен суд са филтером (4.1.) водећи рачуна да не дође до зачепљења, да током читавог филтрационог процеса течност буде изнад талоба. Опрати чашу са разблаженом сирћетном киселином (3.5.) како би се отклонио сав талог, опрати талог на филтеру разблаженом сирћетним киселином (3.5.), а затим три пута врелом водом. Осушити у сушници (4.2.) на температури 1300C (±20C) до постизања константне масе.

8) Изражавање резултата

1 mg Co (C₁₀H₆ONO)₃ x 2H₂O талоба одговара количини од 0,096381 mg Co.

Процент кобалта (Co) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Co (\%)} = X \times 0,0096381 \times [(V \times D) / (a \times M)],$$

где је:

X – маса талоба у милиграмима;

V – запремина екстракта раствора у милилитрима добијеног по Методи бр. 10.1. или Методи бр. 10.2;

a – запремина аликвота узете из последњег разблажења, у милилитрима;

D – фактор разблажења овог аликвота;

M – маса узорка за испитивање, у грамима.

Метода бр. 10.7. Одређивање бакра у екстракту ђубрива титриметријском методом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање бакра у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, односно на ђубрива са микроелементом багром и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент бакар, а у којима је садржај бакра декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Бакарни јони се редукују у киселој средини са калијум јодидом: $2\text{Cu}^{++} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$. Јодид ослобођен на овај начин се титрира стандардним раствором натријум-тиосулфата у присуству скроба као индикатора у складу са једначином: $\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. азотна киселина (HNO_3 , $d_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$);

3.2. уреа [$(\text{NH}_2)_2 \text{C}=\text{O}$];

3.3. раствор амонијум-бифлуорида (NH_4HF_2) 10 % m/v, који се чува у пластичној посуди;

3.4. раствор амонијум хидроксида (1+1), који се припрема на следећи начин: помешати једну запремину (NH_4OH , $d_{20} = 0,9 \text{ g/ml}$) са једном запремином воде;

3.5. стандардни раствор натријум тиосулфата, који се припрема на следећи начин: растворити 7,812 g натријум-тиосулфат пентахидрата ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$) са водом у суду од једног литра. Овај раствор мора бити припремљен тако да 1 ml = 2 mg Cu. Додати пар капи хлороформа ради стабилизације. Овај раствор мора бити чуван у стакленом суду, заштићен од директне светлости;

3.6. калијум јодид (KI);

3.7. раствор калијум-тиоцијаната (KSCN) (25 % m/v) , који се чува у пластичној боци;

4.8. раствор скроба (око 0,5%), који се припрема на следећи начин: ставити 2,5 g скроба у чашу од 600 ml. Додати 500 ml воде. Довести до кључања мешајући. Охладити до собне

температуре. Овај раствор има кратак рок чувања. Тај рок се може продужити додатком живиног јодида.

4) Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 10.1. и/или Методу бр. 10.2.

5) Поступак

5.1. Припрема раствора за титрацију: Ставити аликвотни део раствора који садржи најмање 20-40 mg Cu у ерленмајер од 500 ml. Кратким загревањем отклонити било какав вишак кисеоника. Допунити запремину до око 100 ml водом. Додати 5 ml азотне киселине (3.1.), довести до тачке кључања и оставити да кључа око пола минута. Склонити ерленмајер са апаратуре за загревање, додати 200 ml хладне воде, а ако је потребно охладити садржај суда до собне температуре. Постепено додавати раствор амонијум-хидроксида (3.4.) док раствор не постане плав, затим додати 1 ml амонијум-хидроксида у вишку. Додати 50 ml раствора амонијум-бифлуорида (3.3.) и промућкати. Додати 10 g калијум-јодида (3.6.) и растворити.

5.2. Титрација раствора: Видети Методу бр. 9.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0-5 $\mu\text{g/ml}$ бакра, отпепирати 0, Ставити ерленмајер на магнетску мешалицу, убацити штапић у суд и подесити мешалицу на жељену брзину. Користећи бирету додати стандардни раствор натријум-тиосулфата (3.5.) док браон боја јода ослобођеног из раствора не постане мање интензивна. Додати 10 ml скробног раствора (3.8). Наставити титрацију са раствором натријум-тиосулфата (3.5.) док ружичаста боја скоро нестане. Додати 20 ml раствора калијум-тиоцијаната (3.7.) и наставити титрацију док натријум-љубичасто-плава боја потпуно не нестане. Забележити запремину утрошеног раствора тиосулфата.

8) Изражавање резултата

1 ml стандардног раствора натријум-тиосулфата (3.5.) одговара количини од 2 mg Cu.

Процент бакра (Cu) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Cu (\%)} = X \times [V / (a \times M \times 5)],$$

где је:

X – запремина утрошеног раствора натријум-тиосулфата, у милилитрима;

V – запремина екстракта раствора добијеног по Методи бр. 10.1. или Методи бр. 10.2, у милилитрима;

a – запремина аликвотног дела, у милилитрима;

M – маса узорка за испитивање складу по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, у грамима.

Метода бр. 10.8. Одређивање гвожђа у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање гвожђа у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, односно на ђубрива са микроелементом гвожђем и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементат гвожђа, а у којима је садржај гвожђа декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања: Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај гвожђа се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl (d₂₀ = 1,18 g/ml) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl (d₂₀ = 1,18 g/ml) са 20 запремина воде;

3.3. раствор водоник-пероксида (30 % H₂O₂, d₂₀ = 1,11 g/ml), без микроелемената;

3.4. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.4.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La₂O₃) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.4.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида (LaCl₃ x 7H₂O) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [La(NO₃)₃ x 6H₂O] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [La₂(SO₄)₃ x 9H₂O] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати.;

3.5. калибрациони раствори гвожђа:

3.5.1. стандардни раствор гвожђа (1000 µg/ml Fe), који се припрема на следећи начин: у чашу од 500 ml измерити 1 g гвоздене жице са тачношћу 0,1 mg, додати 200 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и 15 ml раствора водоник-пероксид (3.3.) и грејати до потпуног растварања гвожђа. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.5.2. радни раствор гвожђа (100 µg/ml Fe), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 10.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за гвожђе (248,3 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора гвожђа: Видети Методу бр. 10.1. и/или Методу бр. 10.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 10.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 10.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Видети Методу бр. 10.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 10.4. (6.2). За оптимални опсег одређивања од 0-10 µg/ml гвожђа, отпепирати 0 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml и 10 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0 µg/ml Fe, 2 µg/ml Fe, 4 µg/ml Fe, 6 µg/ml Fe, 8 µg/ml Fe и 10 µg/ml Fe.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 10.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 248,3 nm.

8) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 10.4. (7.).

Процент гвожђа (Fe) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 10.3:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

Fe – количина гвожђа изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 10.1. или Методе бр. 10.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 10.1. или Методом бр. 10.2, у грамима.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3),...(v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 10.9. Одређивање мангана у екстрактима ђубрива титрацијом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање мангана у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, односно на ђубрива са микроелементом манганом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент манган, а у којима је садржај мангана декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Уколико су хлориди јона присутни у екстракту уклањају се кључањем екстракта са сумпорном киселином. Манган се оксидује натријум-бизмутом у азотно киселој средини. Формирани перманганат се редукује сувишком гвожђе-сулфата. Овај вишак се титрира са раствором калијум-перманганата.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. концентрована сумпорна киселина (H_2SO_4 , $d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$);

3.2. сумпорна киселина, око 9 mol/l , која се припрема на следећи начин: пажљиво помешати 1 запремину концентроване сумпорне киселине (3.1.) са 1 запремином воде;

3.3. азотна киселина, 6 mol/l , која се припрема на следећи начин: помешати 3 запремине азотне киселине (HNO_3 , $d_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$) са 4 запремине воде;

3.4. азотна киселина, $0,3 \text{ mol/l}$, која се припрема на следећи начин: помешати 1 запремину 6 mol/l азотне киселине са 19 запремина воде;

3.5. натријум-бизмут (NaBiO_3) (85%);

3.6. Kieselguhr;

3.7. ортофосфорна киселина, 15 mol/l (H_3PO_4 , $d_{20} = 1,71 \text{ g/ml}$);

3.8. раствор гвожђе-сулфата, $0,15 \text{ mol/l}$, који се припрема на следећи начин: растворити $41,6 \text{ g}$ гвожђе -сулфат хептахидрата ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) у суду од једног литра. Додати 25 ml концентроване сумпорне киселине (3.1.) и 25 ml фосфорне киселине (3.7.). Допунити до 1000 ml и промућкати;

3.9. раствор калијум-перманганата ($0,020 \text{ mol/l}$), који се припрема на следећи начин: измерити $3,160 \text{ g}$ калијум-перманганата (KMnO_4), са тачношћу од $0,1 \text{ mg}$. Растворити и допунити водом до 1000 ml .

3.10. баствор сребро-нитрата, $0,1 \text{ mol/l}$, који се припрема на следећи начин: растворити $1,7 \text{ g}$ сребро-нитрата (AgNO_3) у води и допунити до 100 ml .

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. лончић за за филтрирање P16/ISO 4 793, порозност 4, капацитет 50 ml, постављен на боцу за филтрацију од 500 ml;

4.2. магнетна мешалица.

5) Припрема раствора за испитивање

Видети Методу бр. 10.1. и/или Методу бр. 10.2.

Ако није познато да ли су присутни јони хлорида, извести тест на раствору са једном капи раствора сребро-нитрата (3.10) и даље поступати на један од следећа два начина:

- ако су јона хлорида одсутни: ставити аликвотни део екстракта који садржи 10-20 mg мангана у високу чашу од 400 ml. Довести до запремине од око 25 ml или упаравањем или додатком воде. Додати 2 ml концентроване сумпорне киселине (3.1);

- ако су јони хлорида присутни, неопходно их је уклонити на следећи начин: ставити аликвотни део екстракта који садржи 10-20 mg мангана у високу чашу од 400 ml. Додати 5 ml, 9 mol/l сумпорне киселине (3.2.). Довести до кључања на врелој плочи и оставити да кључа све док се не појаве обилна бела испарења. Наставити све до постизања умањења запремине до око 2 ml (танак филм сирупасте течности на дну чаше). Оставити да се охлади до собне температуре. Пажљиво додати 25 ml воде и још једном тестирати присуство хлорида са једном капи раствора сребро-нитрата (3.10). Уколико је остало још хлорида поновити операцију након додавања 5 ml 9 mol/l сумпорне киселине (3.2).

6) Поступак

Додати 25 ml, 6 mol/l азотне киселине (3.3.) и 2,5 g натријум бизмута (3.5.) у чашу од 400 ml која садржи раствор за испитивање. Снажно мешати три минута на магнетској мешалици (4.2). Додати 50 ml 0,3 mol/l азотне киселине (3.4) и мешати поново. Филтрирати у вакууму кроз суд чије је дно прекривено са Kieselguhr (3.6). Опрати га више пута са 0,3 mol/l азотне киселине (3.4.) док се не добије безбојан филтрат. Пренети филтрат и раствор за прање у чашу од 500 ml. Промешати и додати 25 ml 0,15 mol/l раствора гвожђе-сулфата (3.8.). Уколико филтрат постане жут након додатка гвожђе -сулфата, додати 3 ml 15 mol/l ортофосфорне киселине (3.7). Користећи бирету, титрирати вишак гвожђе-сулфата са 0,2 mol/l раствором калијум перманганата (3.9.) док мешавина не постане ружичаста, док боја не буде стабилна један минут. Урадити слепу пробу под истим условима, изостављајући само узорак за испитивање.

Напомена: Оксидисани раствор не сме доћи у контакт са гумом.

8) Изражавање резултата

1 ml, 0,02 mol/l раствора калијум перманганата одговара количини 1,099 mg мангана (Mn).

Процент мангана (Mn) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Mn (\%)} = [(x_b - x_s) \times 0,1099 \times V] / (a \times M),$$

где је:

x_b – запремина перманганата коришћеног у слепој проби, у милилитрима;

x_s – запремина перманганата коришћеног у узорку за испитивање, у милилитрима;

V – запремина екстракта раствора по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2., у милилитрима;

a – запремина аликвотног дела узетог из екстрата, у милилитрима;

M – маса узорка за испитивање, у грамима.

Метода бр. 10.10. Одређивање молибдена у екстрактима ђубрива гравиметријском методом са 8-hidroksihinolinom

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање молибдена у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, односно на ђубрива са микроелементом молибденом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент молибден, а у којима је садржај молибдена декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања: Садржај молибдена се одређује таложењем молибден-оксида под одређеним условима.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. раствор сумпорне киселина, око 1 mol/l, који се припрема на следећи начин: пажљиво сипати 55 ml сумпорне киселине (H_2SO_4 , $d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) у литарски суд који садржи 800 ml воде. Промућкати. Након хлађења, допунити до једне литре и промућкати;

3.2. разблажени амонијачни раствор (1:3), који се припрема на следећи начин: помешати једну запремину концентрованог амонијачног раствора (NH_4OH , $d_{20} = 0,9 \text{ g/ml}$) са три запремине воде;

3.3. разблажени раствор сирћетне киселине (1:3), који се припрема на следећи начин: помешати једну запремину концентрованог раствора сирћетне киселине (99,7% CH_3COOH , $d_{20} = 1,049 \text{ g/ml}$) са три запремине воде;

3.4. Раствор динатријум соли EDTA (етилен-ди-амино-тетра-сирћетна киселина), који се припрема на следећи начин: растворити 5 g EDTA у води у суду од 100 ml суду. Допунити до ознаке и измешати;

3.5. пуферски раствор, који се припрема на следећи начин: у суду од 100 ml растворити 15 ml концентроване сирћетне киселине и 30 g амонијум-ацетата у води. Допунити суд до 100 ml;

3.6. раствор 8-hidroksihinolina (oksin), који се припрема на следећи начин: у суду од 100 ml растворити 3 g 8-hidroksihinolin у 5 ml концентроване сирћетне киселине. Додати 80 ml воде. Додати кап по кап амонијачног раствора (3.2.) све док раствор не постане замућен и онда додати сирћетну киселину (3.3.) док раствор поново не постане бистар. Допунити до 100 ml са водом.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. лончић за филтрирање P16/ISO 4 793, порозност 4, капацитет 30 ml;

4.2. рН-метар са стакленом електродом;

4.3. сушница, подешена на температуру 130-135°C.

5) Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 10.1. и/или Методу бр. 10.2.

6) Поступак

6.1. Припрема раствора за испитивање: Ставити аликвотни део која садржи 25 до 100 mg молибдена у чашу од 250 ml. Допунити водом до 50 ml запремине суда. Подесити рН раствора на 5 додавањем кап по кап раствора сумпорне киселине (3.1.). Додати 15 ml EDTA раствора (3.4.), а затим 5 ml пуфера (3.5.). Допунити до 80 ml са водом.

6.2. Добијање и испрање талога

6.2.1. Добијање талога: Раствор мало загрејати. Додати раствор оксина (3.6.) непрекидно мешајући. Наставити таложње све док се не опази престанак формирања талога. Додавати даље реагенс све док течност изнад талога не постане благо жуте боје. Обично је довољна количина од 20 ml. Наставити благо загревање преципитата два до три минута.

6.2.2. Филтрирање и испирање: Филтрирати кроз филтер (4.1.). Испрати неколико пута са 20 ml вруће воде. Вода за испирање треба постепено да постане безбојна, што указује да оксин није више присутан.

6.3. Мерење талога: Осушити талог на 130-135 °C до константне масе (најмање један сат). Оставити да се охлади у десикатору и потом измерити.

7) Изражавање резултата

1 mg молибденил-оксината $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ одговара 0,2305 mg молибдена (Mo).

Процент молибдена (Mo) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$\text{Mo} (\%) = X \times 0,02305 \times [(V \times D) / (a \times M)]$, где је:

X – маса талога молибденил-оксината $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, у милиграмима;

D – фактор разблажења аликвота;

V – запремина екстракта раствора по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, у милилитрима;

а – запремина аликвота узетог из последњег разблажења, у милилитрима;

М – маса узорка за испитивање, у грамима.

Метода бр. 10.11. Одређивање цинка у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање цинка у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 10.1. и Методи бр. 10.2, односно на ђубрива са микроелементом цинка и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент цинка, а у којима је садржај цинка декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај цинка се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати;

3.4. калибрациони раствори мангана:

3.5.1. стандардни раствор цинка (1000 $\mu\text{g/ml}$ Zn), који се припрема на следећи начин: у чашу од 1000 ml растворити 1 g цинка у праху или плочицама са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l

хлороводоничне киселине (3.1.). Када се потпуно истопа, допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.5.2. радни раствор цинка (100 µg/ml Zn), који се припрема на следећи начин: разблажити 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у 0,5 mol/l раствором раствором хлороводоничне киселине (3.2.) у суду од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 10.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за цинк (213, 8 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора цинка: Видети Методу бр. 10.1. и/или Методу бр. 10.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 10.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 10.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Видети Методу бр. 10.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 10.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0-5 µg/ml цинка, отпепирати 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0 µg/ml Zn, 0,5 µg/ml Zn, 1 µg/ml Zn, 2 µg/ml Zn, 3 µg/ml Zn, 4 µg/ml Zn и 5 µg/ml Zn.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 10.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 213,8 nm.

8) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 10.4. (7.).

Процент цинка (Zn) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 10.3. на следећи начин:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

Zn – количина цинка изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), у $\mu\text{g/ml}$;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у $\mu\text{g/ml}$;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 10.1. или Методе бр. 10.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 10.1. или Методом бр. 10.2, у грамима.

Рачунање фактора разблажења D : Ако су $(a_1), (a_2), (a_3) \dots (a_i)$ и (a) аликвотни делови и $(v_1), (v_2), (v_3) \dots (v_i)$ и (100) запремине у мл које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 11. ИСПИТИВАЊЕ ГРАНУЛОМЕТРИЈСКОГ САСТАВА

Испитивање гранулометријског састава ђубрива врши се према стандарду SRPS ISO 8397 – Чврста ђубрива и оплемењивачи земљишта – Испитивање просејавањем, 1995.

Прилог 2

МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА МИКРОБИОЛОШКИХ ЂУБРИВА

Метода бр. 1. ТИТАР (БРОЈ) ЋЕЛИЈА МИКРООРГАНИЗАМА

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање титара ћелија микроорганизама.

2) Принцип испитивања

Титар ћелија микроорганизама испитује се методом агарних плоча или методом највероватнијег броја (Most Probable Number).

3) Поступак

10 g или 10 ml ђубрива се унесе у 90 ml стерилне водоводне воде и измеша на лабораторијској тресилици да би се добила уједначена суспензија. Од добијене суспензије прави се серија децималних разређења. Величина разређења зависи од декларисаног броја микроорганизама.

3.1. Метода агарних плоча: 0,5 ml разређене суспензије засејава се на одговарајућу хранљиву подлогу и инкубира. Дужина инкубације и температура инкубације зависи од врсте микроорганизама.

Број ћелија (титар) симбиозних азотофиксатора који живе у симбиози с легуминозама одређује се на *Yeast manitol* подлози.

Број ћелија (титар) слободних азотофиксатора одређује се на Фјордовој подлози.

Број ћелија (титар) бактерија фосфоминерализатора одређује се на глюкоаспарагинској подлози уз додатак фитата или лецитина.

Број ћелија гљива фосфоминерализатора одређује се на кромпир-декстрозној подлози уз додатак фитата или лецитина.

Број ћелија (титар) фосфомобилизатора и силикатних бактерија одређује се на глюкоаспарагинској подлози уз додатак нерастворних фосфата или силиката.

Број спора микоризних гљива одређује се на кромпир-декстрозној подлози.

Број ћелија (титар) бактерија минерализатора хумуса одређује се на хранљивом агару, број спора гљива минерализатора хумуса одређује се на кромпир-декстрозној подлози, а број ћелија актиномицета минерализатора хумуса одређује се на декстрозно-квашчевој подлози.

Број ћелија (титар) микроорганизама стимулатора раста биљака одређује се на хранљивом агару (бактерије) и на кромпир-декстрозном агару (гљиве).

3.2. Метода највероватнијег броја (Most Probable Number): Користи се само за одређивање броја бактерија.

Засејавање се врши у течним хранљивим подлогама истог састава као што је наведено у тачки 3.1.

За израчунавање највероватнијег броја ћелија користе се таблице.

Метода бр. 2. ДЕТЕРМИНАЦИЈА МИКРООРГАНИЗАМА У МИКРОБИОЛОШКОМ ЋУБРИВУ

Детерминација бактерија врши се на основу морфолошких особина ћелија и колоније као и на основу биохемијских особина, при чему се користе кључеви за детерминацију бактерија (Bergeys Manual of determinative of Bacteria) и слични кључеви.

Детерминација гљива у микробиолошком ђубриву врши се на основу морфолошких особина хифа, спора и колонија.

Методе, састав хранљивих подлога и начин израчунавања броја микроорганизама у микробиолошком ђубриву описане су у микробиолошким практикумима, као што су:

1. Sharlau Microbiology: Handbook of Microbiological culture media, International edition, 2000;
2. Benson H: Microbiological Application, McGrawHill, 8.th International edition, 2000;
3. Jarak M, Đurić S: Praktikum iz mikrobiologije, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, 2006;
4. Samson R., and Reenen-Hoekstra E: Introduction to food-borne fungi, third edition, CBC, Institute of the Royal Netherlands, 1988.