

MINISTARSTVO POLJOPRIVREDE, ŠUMARSTVA I VODNOGA GOSPODARSTVA

1897

Na temelju članka 3. stavka 2., članka 4. stavka 4., članka 5. stavka 3. i 7., članka 7. stavka 2., članka 14. stavka 5. i članka 23. stavka 6. Zakona o gnojivima i poboljšivačima tla (»Narodne novine«, broj 163/03, 40/07), ministar poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva donosi

PRAVILNIK

O MINERALNIM GNOJIVIMA

I. UVODNE ODREDBE

Članak 1.

Ovim Pravilnikom propisuje se razvrstavanje mineralnih (anorganskih) gnojiva (u daljnjem tekstu: gnojiva) na tipove, zahtjevi kakvoće za gnojiva, podaci koje sadrži deklaracija gnojiva, dozvoljena odstupanja od deklariranog sadržaja hranjiva, način označavanja, pakiranja, skladištenja i rukovanja gnojivima te način uzimanja uzoraka i metode utvrđivanja kakvoće i kontrole kakvoće gnojiva.

Članak 2.

U smislu ovoga Pravilnika pojedini izrazi imaju sljedeće značenje:

1. »*Hranjivo*« je biljno hranjivo kao kemijski element bitan za rast biljke.
2. »*Makrohranjiva*« jesu kemijski elementi dušik, fosfor i kalij.
3. »*Sekundarna hranjiva*« jesu kemijski elementi kalcij, magnezij, natrij i sumpor.
4. »*Mikrohranjiva*« jesu kemijski elementi bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink.
5. »*Jednostavno gnojivo*« je gnojivo koje ima prijavljiv sadržaj samo jednog makrohranjiva, tj. dušika ili fosfora ili kalija.
6. »*Složeno gnojivo*« je gnojivo koje ima prijavljiv sadržaj najmanje dva makrohranjiva, a dobiveno je kemijskim putem, miješanjem ili kombinacijom ova dva načina.
7. »*Miješano gnojivo*« je složeno gnojivo dobiveno postupkom suhog miješanja najmanje dva makrohranjiva bez kemijske reakcije.
8. »*Kompleksno gnojivo*« je složeno gnojivo dobiveno kemijskom reakcijom i ima prijavljiv sadržaj najmanje dva makrohranjiva. U krutom stanju svaka granula sadržava sva hranjiva u deklariranom sastavu.
9. »*Helatizirano mikrohranjivo*« je mikrohranjivo koje je vezano s organskim molekulama prema popisu u Tablici E.3. Dodatka I. koji se nalazi u prilogu i sastavni je dio ovoga Pravilnika.
10. »*Kompleksirano mikrohranjivo*« je mikrohranjivo koje je vezano s kompleksirajućim molekulama.

11. »*Tip gnojiva*« je skupina gnojiva koja udovoljava uvjetima u pogledu načina proizvodnje i osnovnim sastojcima, minimalnom sadržaju hranjiva i drugim zahtjevima navedenim u Tablicama A. do E.2. Dodatka I. koji se nalazi u prilogu i sastavni je dio ovoga Pravilnika.
12. »*Tekuće gnojivo*« je gnojivo u suspenziji ili otopini.
13. »*Suspenzija gnojiva*« je gnojivo u kojem su krute čestice kao jedna faza suspendirane u tekućoj fazi.
14. »*Otopina gnojiva*« je tekuće gnojivo bez krutih čestica.
15. »*Folijarno gnojivo*« je gnojivo namijenjeno za primjenu i upijanje hranjiva preko lisne mase biljke.
16. »*Granulirano gnojivo*« je gnojivo kod kojeg je kruta tvar u obliku zrnaca s unaprijed određenom prosječnom veličinom.
17. »*Prilirano gnojivo*« je gnojivo dobiveno stvrdnjavanjem kapljica rastaljenog gnojiva ili kristalizacijom pod posebnim okolnostima.
18. »*Topivost hranjiva*« je količina određenog hranjiva koje će se ekstrahirati pomoću određenog medija pri određenim uvjetima, iskazana kao maseni postotak.
19. »*Maseni postotak*« je omjer mase pojedinog hranjiva i ukupne mase gnojiva izražen u postotku. Sadržaj hranjiva u gnojivu iskazuje se u masenom postotku.
20. »*Prijavljiv sadržaj*« je sadržaj pojedinog hranjiva kao elementa ili oksida u gnojivu koji se u skladu s ovim Pravilnikom može deklarirati.
21. »*Deklaracija*« je izjava o sadržaju hranjiva u gnojivu, uključivo oblik i topivost hranjiva te jamstvo za takvu tvrdnju u okviru dozvoljenih odstupanja.
22. »*Deklarirani sadržaj*« je sadržaj elementa ili njegovog oksida koji je u skladu s ovim Pravilnikom i istaknut je u deklaraciji gnojiva, na ambalaži ili pratećoj dokumentaciji.
23. »*Dozvoljeno odstupanje*« je odstupanje izmjerene vrijednosti hranjiva od deklariranog sadržaja hranjiva.
24. »*Pakovina*« je zapečaćena ili zatvorena ambalaža, odnosno spremnik namijenjen za držanje, čuvanje, rukovanje i distribuciju gnojiva, a ne sadrži više od 1000 kilograma ili 1000 litara.
25. »*Pakiranje*« je postupak stavljanja proizvoda, odnosno gnojiva u ambalažu odgovarajuće kakvoće, oblika i načina zatvaranja.
26. »*Rasuto stanje (rinfuza)*« je izraz koji podrazumijeva da gnojivo nije pakirano kao pakovina.
27. »*Ambalaža*« je vreća, boca, bačva odnosno spremnik u koji se gnojivo pakira.
28. »*Stavljanje u promet*« podrazumijeva dobavu – ponudu gnojiva uz naknadu ili bez naknade, ili skladištenje za potrebe dobave – ponude. Uvoz gnojiva smatra se stavljanjem u promet.
29. »*Sudionik u prometu*« je svaka pravna ili fizička osoba odgovorna za stavljanje gnojiva u promet, posebno proizvođač, uvoznik, pakler gnojiva koji radi za svoj račun ili bilo koja druga osoba koja mijenja karakteristike gnojiva.

II. RAZVRSTAVANJE GNOJIVA

Članak 3.

Gnojiva se razvrstavaju na:

1. jednostavna mineralna gnojiva s makrohranjivima,
2. složena mineralna gnojiva s makrohranjivima,
3. tekuća mineralna gnojiva,
4. mineralna gnojiva sa sekundarnim hranjivima,
5. mineralna gnojiva s mikrohranjivima.

Članak 4.

(1) Jednostavna mineralna gnojiva s makrohranjivima razvrstavaju se na sljedeće tipove:

1. jednostavna mineralna dušična gnojiva,
2. jednostavna mineralna fosforna gnojiva,
3. jednostavna mineralna kalijeva gnojiva.

(2) Gnojiva koja pripadaju pojedinom tipu iz stavka 1. ovoga članka navedena su u Dodatku I., Tablicama A.1., A.2. i A.3. ovoga Pravilnika.

Članak 5.

(1) Složena mineralna gnojiva s makrohranjivima razvrstavaju se na sljedeće tipove:

1. složena mineralna dušično-fosforno-kalijeva gnojiva ili složena NPK gnojiva,
2. složena mineralna dušično-fosforna gnojiva ili složena NP gnojiva,
3. složena mineralna dušično-kalijeva gnojiva ili složena NK gnojiva,
4. složena mineralna fosforno-kalijeva gnojiva ili složena PK gnojiva.

(2) Gnojiva koja pripadaju pojedinom tipu iz stavka 1. ovoga članka navedena su u Dodatku I., Tablicama B.1., B.2., B.3. i B.4. ovoga Pravilnika.

Članak 6.

(1) Tekuća mineralna gnojiva razvrstavaju se na sljedeće tipove:

1. jednostavna tekuća mineralna gnojiva,
2. složena tekuća mineralna gnojiva.

(2) Gnojiva koja pripadaju pojedinom tipu iz stavka 1. ovoga članka navedena su u Dodatku I., Tablicama C.1. i C.2. ovoga Pravilnika.

Članak 7.

Gnojiva koja pripadaju tipu mineralnih gnojiva sa sekundarnim hranjivima navedena su u Dodatku I., Tablici D. ovoga Pravilnika.

Članak 8.

(1) Mineralna gnojiva s mikrohranjivima razvrstavaju se na sljedeće tipove:

1. mineralna gnojiva s jednim mikrohranjivom,
2. mineralna gnojiva s više mikrohranjiva.

(2) Gnojiva koja pripadaju tipu gnojiva s jednim mikrohranjivom iz stavka 1. točke 1. ovoga članka navedena su u Dodatku I., Tablicama E.1.1., E.1.2., E.1.3., E.1.4., E.1.5., E.1.6. i E.1.7. ovoga Pravilnika.

(3) Minimalni sadržaj pojedinih mikrohranjiva u krutim ili tekućim mješavinama, za gnojiva koja pripadaju tipu gnojiva s više mikrohranjiva iz stavka 1. točke 2. ovoga članka, utvrđen je u Dodatku I., Tablici E.2.1. ovoga Pravilnika.

(4) U deklaraciji se pod nazivom gnojiva, za gnojiva iz stavka 3. ovoga članka naznačuje izraz »mješavina mikrohranjiva« iza kojeg slijede nazivi prisutnih mikrohranjiva i njihovi kemijski simboli.

Članak 9.

- (1) Jednostavna i složena gnojiva navedena u člancima 4., 5. i 6. ovoga Pravilnika mogu sadržavati sekundarna hranjiva i/ili mikrohranjiva.
- (2) Gnojiva iz članka 7. ovoga Pravilnika mogu sadržavati i mikrohranjiva.
- (3) Gnojiva iz stavaka 1. i 2. ovoga članka smatraju se posebnim tipovima gnojiva i kao takva se označavaju.
- (4) Tipovi gnojiva iz stavka 3. ovoga članka navedeni su u Tablici F. Dodatka I. koja se nalazi u prilogu i sastavni je dio ovoga Pravilnika.

III. KAKVOĆA GNOJIVA

Članak 10.

Gnojiva s makrohranjivima, bilo jednostavna ili složena, tekuća ili kruta, uključivo i ona koja dodatno sadrže sekundarna hranjiva i/ili mikrohranjiva, za deklariranje sadržaja pojedinog hranjiva moraju ispunjavati uvjet najmanjeg sadržaja hranjiva koji je utvrđen u Dodatku I., Tablicama A.1., A.2., A.3., B.1., B.2., B.3., B.4., C.1., C.2. i E.2.2. ovoga Pravilnika, a u odnosu na najmanji sadržaj sekundarnih hranjiva moraju ispunjavati uvjete iz članka 11. stavka 1. ovoga Pravilnika.

Članak 11.

(1) Sadržaj kalcija, magnezija, natrija i sumpora može se deklarirati kao sadržaj sekundarnog hranjiva u gnojivima iz Dodatka I., Tablica A.1., A.2., A.3., B.1., B.2., B.3., B.4., C.1. i C.2. ovoga Pravilnika, pod uvjetom da su navedena hranjiva prisutna najmanje u sljedećem sadržaju:

- a) 2% kalcijevog oksida (CaO), odnosno 1,4% Ca;
- b) 2% magnezijevog oksida (MgO), odnosno 1,2% Mg;
- c) 3% natrijevog oksida (Na_2O), odnosno 2,2% Na;
- d) 5% sumporovog (VI) oksida (SO_3), odnosno 2% S.

(2) Deklarirani sadržaj magnezija, natrija i sumpora u gnojivima iz Dodatka I., Tablica A.1., A.2., A.3., B.1., B.2., B.3., B.4., C.1. i C.2. ovoga Pravilnika iskazuje se na jedan od sljedećih načina:

- a) kao ukupni sadržaj pojedinog sekundarnog hranjiva;
- b) kao ukupni sadržaj pojedinog sekundarnog hranjiva i vodotopivi sadržaj pojedinog sekundarnog hranjiva, kada vodotopivi dio predstavlja najmanje jednu četvrtinu ukupnog sadržaja;
- c) kao vodotopivi sadržaj pojedinog sekundarnog hranjiva kada je sekundarno hranjivo potpuno topivo u vodi.

(3) Sadržaj kalcija se deklarira samo ako je topiv u vodi, osim ako u Dodatku I. ovoga Pravilnika nije drugačije navedeno.

Članak 12.

(1) Sadržaj jednog ili više mikrohranjiva u gnojivima utvrđenim u Dodatku I., Tablicama A.1., A.2., A.3., B.1., B.2., B.3., B.4., C.1., C.2. i D. ovoga Pravilnika može se deklarirati kada su ispunjeni uvjeti najmanje količine mikrohranjiva utvrđenih u Dodatku I., Tablici E.2.2. ovoga Pravilnika.

(2) Sadržaj jednog ili više mikrohranjiva može se deklarirati i u slučaju kada su mikrohranjiva sastavni dio sirovina kojima se u gnojivu osiguravaju makrohranjiva ili sekundarna hranjiva, uz uvjet da je sadržaj mikrohranjiva u gnojivu sukladan Dodatku I., Tablici E.2.2. ovoga

Pravilnika.

(3) Sadržaj mikrohranjiva iskazuje se na sljedeći način:

a) za gnojiva koja odgovaraju gnojivima utvrđenim u Dodatku I., Tablicama E.1.1., E.1.2., E.1.3., E.1.4., E.1.5., E.1.6. i E.1.7. ovoga Pravilnika, u skladu sa zahtjevima postavljenim u stupcu 6. prethodno navedenih tablica;

b) za gnojiva iz članaka 8. stavka 3. ovoga Pravilnika i za gnojiva koja pripadaju gnojivima utvrđenim u Dodatku I., Tablicama A.1., A.2., A.3., B.1., B.2., B.3., B.4., C.1., C.2. i D. ovoga Pravilnika naznačuje se:

b.1.) ukupni sadržaj svakog pojedinog mikrohranjiva;

b.2.) ukupni i vodotopivi sadržaj svakog pojedinog mikrohranjiva, ukoliko je vodotopivi sadržaj najmanje polovica ukupnog sadržaja;

b.3.) vodotopivi sadržaj svakog pojedinog mikrohranjiva, kada su mikrohranjiva potpuno topiva u vodi.

(4) Kada su mikrohranjiva kemijski vezana s određenim organskim ili kompleksirajućim molekulama, sadržaj takvog mikrohranjiva deklarira se odmah nakon vodotopivog sadržaja iza kojeg se navode izrazi:

1. »helatizirano s« i dodaje se naziv organske molekule ili njene kratice kako je utvrđeno u Dodatku I., Tablici E.3. ovoga Pravilnika;

2. »kompleksirano s« i dodaje se naziv kompleksirajuće molekule.

IV. DOZVOLJENA ODSTUPANJA

Članak 13.

(1) Odstupanja od deklariranog sadržaja hranjiva u gnojivu mogu nastati i/ili biti uzrokovana procesom proizvodnje, uzorkovanja i analizom gnojiva.

(2) Odstupanja iz stavka 1. ovoga članka smatraju se dozvoljenim odstupanjima i utvrđena su u Dodatku II. koji se nalazi u prilogu i sastavni je dio ovoga Pravilnika.

(3) Dozvoljena odstupanja iz stavka 2. ovoga članka ne smiju se sustavno koristiti od strane proizvođača.

(4) Dozvoljena odstupanja iz stavka 2. ovoga članka ne primjenjuju se kada se radi o razinama najmanjeg i najvećeg sadržaja hranjiva koja su utvrđena u Dodatku I., Tablicama A.1., A.2., A.3., B.1., B.2., B.3., B.4., C.1., C.2., D., E.1.1., E.1.2., E.1.3., E.1.4., E.1.5., E.1.6., E.1.7., E.2.1. i E.2.2. ovoga Pravilnika.

V. OZNAČAVANJE I DEKLARIRANJE

Označavanje hranjiva

Članak 14.

Naziv hranjiva označuje se riječima i odgovarajućim kemijskim simbolima na sljedeći način: dušik (N), fosfor (P), fosforov (V) oksid (P_2O_5), kalij (K), kalijev oksid (K_2O), kalcij (Ca), kalcijev oksid (CaO), magnezij (Mg), magnezijev oksid (MgO), natrij (Na), natrijev oksid (Na_2O), sumpor (S), sumpov (VI) oksid (SO_3), bor (B), bakar (Cu), kobalt (Co), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), cink (Zn).

Članak 15.

- (1) Makrohranjiva dušik, fosfor i kalij u gnojivima se označuju redoslijedom: dušik, fosfor, kalij, a na sljedeći način:
- a) dušik isključivo u elementarnom obliku (N);
 - b) fosfor i kalij isključivo u elementarnom obliku (P, K);
 - c) fosfor i kalij isključivo u oksidnom obliku (P_2O_5 , K_2O).
- (2) Za preračun fosfora i kalija iz oksidnog u elementarni oblik koriste se sljedeći faktori:
- a) fosfor (P) = fosforov (V) oksid (P_2O_5) x 0,436;
 - b) kalij (K) = kalijev oksid (K_2O) x 0,830.
- (3) Sekundarna hranjiva u gnojivima označavaju se redoslijedom: kalcij, magnezij, natrij, sumpor, na sljedeći način:
- a) u elementarnom obliku (Ca, Mg, Na, S);
 - b) u oksidnom obliku (CaO, MgO, Na_2O , SO_3).
- (4) Za preračun kalcija, magnezija, natrija i sumpora iz oksidnog u elementarni oblik koriste se sljedeći faktori:
- a) kalcij (Ca) = kalcijev oksid (CaO) x 0,715;
 - b) magnezij (Mg) = magnezijev oksid (MgO) x 0,603;
 - c) natrij (Na) = natrijev oksid (Na_2O) x 0,742;
 - d) sumpor (S) = sumporov (VI) oksid (SO_3) x 0,400.
- (5) Kod preračuna iz stavaka 2. i 4. ovoga članka broj dobiven preračunom zaokružuje se na jedno decimalno mjesto.
- (6) Makrohranjiva i sekundarna hranjiva prilikom stavljanja gnojiva u promet mogu se označiti kombinacijom oblika koji su navedeni u stavcima 1. i 3. ovoga članka.
- (7) Sadržaj mikrohranjiva koja se nalaze u gnojivu navodi se abecednim redom njihovih kemijskih simbola i to redoslijedom: bor (B), kobalt (Co), bakar (Cu), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), cink (Zn).

Sadržaj deklaracije

Članak 16.

Deklaracija obvezno sadrži sljedeće podatke:

1. naziv i sjedište proizvođača gnojiva i uvoznika gnojiva.
 2. trgovačko ime gnojiva.
 3. broj rješenja (klasa i urudžbeni broj) o upisu u Upisnik gnojiva.
 4. tip gnojiva, prema razvrstavanju navedenom u člancima 4., 5., 6., 7., 8. i 9. ovoga Pravilnika.
 5. za kompleksna gnojiva stavlja se oznaka »kompleksno« pri označavanju tipa gnojiva.
 6. naziv gnojiva unutar tipa prema Dodatku I., Tablicama A.1., A.2., A.3., B.1., B.2., B.3., B.4., C.1., C.2., D., E.1.1., E.1.2., E.1.3., E.1.4., E.1.5., E.1.6., E.1.7. i F. ovoga Pravilnika, a za tip gnojiva s više mikrohranjiva naziv gnojiva unutar tipa izvodi se sukladno članku 8. stavku 4. ovoga Pravilnika.
- Gnojiva koja sadrže više vrsta hranjiva (makrohranjiva, sekundarna hranjiva, mikrohranjiva) navedena u članku 9. ovoga Pravilnika, uz naziv gnojiva dodatno se označavaju sukladno odredbama članka 19. stavka 2., članka 20. stavka 2. i članka 21. stavka 2. ovoga Pravilnika.
7. naziv i sadržaj hranjiva, time da se:
 - naziv hranjiva označava redoslijedom deklariranih makrohranjiva, sekundarnih hranjiva te mikrohranjiva, a prema redoslijedu propisanom u članku 15. stavcima 1., 3. i 7. ovoga Pravilnika i to riječima i odgovarajućim kemijskim simbolom pojedinog hranjiva, sukladno članku 14. ovoga Pravilnika;
 - sadržaj hranjiva navodi u masenom postotku ovisno o njegovom obliku i topivosti

utvrđenom u Tablicama A.1., A.2., A.3., B.1., B.2., B.3., B.4., C.1., C.2., D., E.1.1., E.1.2., E.1.3., E.1.4., E.1.5., E.1.6. i E.1.7. Dodatka I. ovoga Pravilnika.

Naziv i sadržaj hranjiva (oblik i topivost) označava se za gnojiva s makrohranjivima sukladno odredbama članka 19. stavka 4., za gnojiva sa sekundarnim hranjivima sukladno odredbama članka 20. stavka 3. i za gnojiva sa mikrohranjivima sukladno odredbama članka 21. stavka 4. ovoga Pravilnika;

8. ako gnojivo sadrži mikrohranjiva koja su u cijelosti ili dijelom povezana s organskom ili kompleksirajućom molekulom, nakon naziva mikrohranjiva slijedi jedan od sljedećih izraza: 8.1.) »helatizirano s« i zatim slijedi naziv ili kratica organske molekule iz Dodatka I., Tablice E.3. ovoga Pravilnika;

8.2.) »kompleksirano s« i zatim slijedi naziv kompleksirajuće molekule.

9. sadržaj vlage i granulometrijski sastav.

10. posebne upute za korištenje gnojiva s mikrohranjivima, navedenih u Dodatku I., Tablicama E.1. i E.2. ovoga Pravilnika.

11. neto masu gnojiva, a za tekuća gnojiva neto masu i/ili volumen.

12. upute o načinu rukovanja i skladištenja gnojiva što može biti označeno i slikovno prema važećoj hrvatskoj normi HRN EN ISO 780 kojom se uređuje slikovno označavanje ambalaže za rukovanje robom.

13. za složena gnojiva u kojima je sadržaj klorida manji od 2,0%, a sadrže kalijev sulfat, uz trgovačko ime dodaje se naziv »sulfatna«.

Članak 17.

(1) Neobvezni podaci na deklaraciji su:

1. upute o preporučenoj dozi gnojiva i uvjetima uporabe,

2. znak proizvođača.

(2) Neobvezni podaci iz ovoga članka moraju se jasno razdvojiti od obveznih podataka iz članka 16. ovoga Pravilnika.

Članak 18.

(1) Podaci iz članaka 16. i 17. ovoga Pravilnika moraju biti vidljivo izdvojeni od bilo kojeg drugog podatka koji se nalazi na ambalaži, naljepnici i popratnoj dokumentaciji.

(2) Naljepnice ili oznake s podacima iz članka 16. i 17. ovoga Pravilnika moraju se istaknuti na ambalaži na vidljivom mjestu.

(3) Veličina naljepnice i veličina slova na naljepnici mora biti u skladu s hrvatskom normom HRN ISO 7409 kojom se uređuje označavanje – predstavljanje i deklariranje. Naljepnica se mora naljepiti na ambalažu ili učvrstiti na mjesto gdje se zatvara.

(4) Ako je ambalaža zapečaćena, na pečatu se mora nalaziti ime i/ili znak onoga tko je ambalažu pečatio.

Označavanje gnojiva s makrohranjivima

Članak 19.

(1) Gnojiva s makrohranjivima, bilo da su jednostavna ili složena, tekuća ili kruta, uključivo i ona gnojiva koja sadrže sekundarna hranjiva i/ili mikrohranjiva i koja ispunjavaju uvjete najmanjeg sadržaja hranjiva utvrđene u Dodatku I., Tablicama A.1., A.2., A.3., B.1., B.2., B.3., B.4., C.1., C.2. i E.2.2. ovoga Pravilnika te koja ispunjavaju uvjet za deklariranje sadržaja sekundarnih hranjiva prema članku 11. stavku 1. ovoga Pravilnika, dodatno se

označavaju sukladno ovom članku.

(2) Iza oznake naziva gnojiva iz stavka 1. ovoga članka navode se redom:

1. kemijski simboli makrohranjiva,
2. kemijski simboli deklariranih sekundarnih hranjiva u zagradama,
3. brojevi koji označavaju deklarirani sadržaj makrohranjiva,
4. brojevi koji označavaju deklarirani sadržaj sekundarnih hranjiva i nalaze se unutar zgrade.

(3) Kada gnojiva sadrže i mikrohranjiva, iza oznake makrohranjiva, odnosno sekundarnih hranjiva, dodaje se izraz »s mikrohranjivima« ili »sa mikrohranjivima« nakon kojega slijede nazivi ili nazivi i kemijski simboli prisutnih mikrohranjiva.

(4) Svako pojedino hranjivo označava se redoslijedom makrohranjiva, sekundarnih hranjiva i mikrohranjiva na način:

1. naziv hranjiva kao što je navedeno u članku 15., stavcima 1., 3. i 7. ovoga Pravilnika,
2. oblik i/ili topivost hranjiva, sukladno Tablicama A.1. do E.1.7. Dodatka I. ovoga Pravilnika i člancima 11. i 12. ovoga Pravilnika,
3. sadržaj hranjiva:
 - 3.1.) makrohranjiva i sekundarna hranjiva (njihovi oblici i/ili topivosti) navode se u masenom postotku kao cijeli broj ili s jednim decimalnim mjestom kada za to postoje odgovarajuće analitičke metode,
 - 3.2.) mikrohranjiva navode se u masenom postotku, a broj decimalnih mjesta određen je u Tablici E.2.2. Dodatka I. ovoga Pravilnika.

Označavanje gnojiva sa sekundarnim hranjivima

Članak 20.

(1) Gnojiva sa sekundarnim hranjivima, bilo da su tekuća ili kruta, uključivo i ona gnojiva koja sadrže mikrohranjiva i koja ispunjavaju uvjete najmanjeg sadržaja hranjiva utvrđenog u Dodatku I., Tablicama D. i E.2.2. ovoga Pravilnika, dodatno se označavaju sukladno ovom članku.

(2) Iza oznake naziva gnojiva dodaje se izraz »s mikrohranjivima« ili »sa mikrohranjivima« nakon kojeg slijede nazivi ili nazivi i kemijski simboli prisutnih mikrohranjiva.

(3) Svako pojedino hranjivo označava se redoslijedom sekundarnih hranjiva i mikrohranjiva kako slijedi:

1. naziv hranjiva kao što je navedeno u članku 15., stavcima 3. i 7. ovoga Pravilnika,
2. oblik i/ili topivost hranjiva, za svako pojedino gnojivo navedeno u Dodatku I., Tablicama D. i E.2.2. ovoga Pravilnika,
3. sadržaj hranjiva:
 - 3.1.) sekundarna hranjiva (njihovi oblici i/ili topivosti) navode se u masenom postotku kao cijeli broj ili s jednim decimalnim mjestom kada za to postoje odgovarajuće analitičke metode;
 - 3.2.) mikrohranjiva navode se u masenom postotku, a broj decimalnih mjesta određen je u Dodatku I., Tablici E.2.2. ovoga Pravilnika.

(4) Oblici i topivost hranjiva izražavaju se u masenom postotku ukoliko u Dodatku I. ovoga Pravilnika nije drugačije navedeno.

(5) Deklarirani sadržaj kalcija, magnezija, natrija i sumpora u gnojivima iskazuje se sukladno članku 11. ovoga Pravilnika.

(6) Deklarirani sadržaj mikrohranjiva iskazuje se sukladno članku 12. ovoga Pravilnika.

Označavanje gnojiva s mikrohranjivima

Članak 21.

- (1) Gnojiva s mikrohranjivima, bilo da su tekuća ili kruta i koja ispunjavaju uvjete najmanjeg sadržaja hranjiva utvrđenog u Dodatku I., Tablicama E.1.1., E.1.2., E.1.3., E.1.4., E.1.5., E.1.6., E.1.7 i E.2.1. ovoga Pravilnika, dodatno se označavaju sukladno ovom članku.
- (2) U označavanju naziva gnojiva koja sadrže više od jednog mikrohranjiva, nakon oznake naziva gnojiva dodaje se izraz »mješavina mikrohranjiva« iza kojeg slijede nazivi prisutnih mikrohranjiva i njihovi kemijski simboli.
- (3) Za gnojiva koja sadrže samo jedno mikrohranjivo, odnosno gnojiva iz Dodatka I., Tablica E1.1. do E1.7. ovoga Pravilnika, deklarirani sadržaj mikrohranjiva iskazuje se kao maseni postotak, cijelim brojem ili, prema potrebi, s jednim decimalnim mjestom, a za gnojiva koja sadrže više mikrohranjiva deklarirani sadržaj mikrohranjiva iskazuje se kao maseni postotak, dok je broj decimalnih mjesta utvrđen u Dodatku I., Tablici E.2.1. ovoga Pravilnika.
- (4) U označavanju mikrohranjiva, za svako pojedino mikrohranjivo redoslijedom od deklariranih navodi se:
 1. naziv mikrohranjiva za svako pojedino deklarirano mikrohranjivo sukladno članku 15. stavku 7. ovoga Pravilnika;
 2. oblik i/ili topivost mikrohranjiva sukladno Dodatku I., Tablicama E 1.1. do E 1.7. ovoga Pravilnika;
 3. sadržaj mikrohranjiva (njegovi oblici i/ili topivosti) izražava se kao maseni postotak, osim ako u Dodatku I. ovoga Pravilnika nije drugačije predviđeno.
- (5) Kod gnojiva s jednim mikrohranjivom iz Dodatka I., Tablica E.1.1. do E.1.7. i kod gnojiva s više mikrohranjiva iz Dodatka I., Tablica E.2.1. ovoga Pravilnika, ispod obveznih i neobveznih podataka na deklaraciji, naljepnici ili popratnoj dokumentaciji mora se navesti sljedeći izraz: »Koristi se samo u slučaju dokazane potrebe. Ne dodavati više od preporučene doze«.

VI. PAKIRANJE

Članak 22.

- (1) Gnojiva se u prometu mogu nalaziti kao pakovine ili u rasutom stanju.
- (2) Amonijsko nitratna gnojiva s visokim sadržajem dušika mogu se staviti u promet isključivo kao pakovine.
- (3) Kod gnojiva koja se stavljaju u promet kao pakovine ambalaža mora biti zatvorena na takav način ili uz pomoć takvog sredstva kojim, kada se otvori zatvarač, zatvarajući pečat ili sama ambalaža ostaju nepopravljivo oštećeni.
- (4) U slučaju pečenja pakovine gnojiva pečat mora sadržavati naziv pravne ili fizičke osobe koja je izvršila pakiranje gnojiva.

VII. AMONIJSKO NITRATNA GNOJIVA S VISOKIM SADRŽAJEM DUŠIKA

Članak 23.

- (1) Amonijsko nitratna gnojiva s visokim sadržajem dušika su jednostavna ili složena gnojiva na bazi amonijevog nitrata koja sadrže više od 28% dušika u obliku amonijevog nitrata i namijenjena su za uporabu kao gnojiva.
- (2) Gnojiva iz stavka 1. ovoga članka razvrstavaju se u poseban tip amonijsko nitratnih

gnojiva s visokim sadržajem dušika.

(3) U označavanju gnojiva iz stavka 1. ovoga članka primjenjuju se odredbe članaka 16., 17., 18. i 19. ovoga Pravilnika.

Članak 24.

(1) Amonijsko nitratna gnojiva s visokim sadržajem dušika mogu sadržavati anorganske inertne tvari.

(2) Anorganske inertne tvari koje se koriste u proizvodnji ovog tipa gnojiva ne smiju povećavati njegovu osjetljivost na toplinu i detonaciju.

Članak 25.

Zahtjevi kakvoće za amonijsko nitratna gnojiva s visokim sadržajem dušika utvrđeni su u Dodatku III., Poglavlju 1. koji se nalazi u prilogu i čini sastavni dio ovoga Pravilnika.

Članak 26.

Provjere, analize i ispitivanja amonijsko nitratnih gnojiva s visokim sadržajem dušika u svrhu nadzora ispunjavanja uvjeta iz članka 25. ovoga Pravilnika provode se u skladu s metodama koje su opisane u Dodatku III., Poglavlju 3. koji se nalazi u prilogu i čini sastavni dio ovoga Pravilnika.

Članak 27.

(1) Prilikom stavljanja u promet amonijsko nitratnih gnojiva s visokim sadržajem dušika proizvođač je dužan dati jamstvo da će ta gnojiva zadovoljiti ispitivanje otpornosti na detonaciju kako je utvrđeno u Dodatku III., Poglavljima 2. i 4. te Poglavlju 3. Metoda 1. točka 3., koji se nalaze u prilogu i čine sastavni dio ovoga Pravilnika.

(2) Ispitivanje otpornosti na detonaciju iz ovoga članka provode domaći ili inozemni ovlašteni laboratoriji.

(3) Proizvođač i/ili uvoznik dostavlja rezultate ispitivanja otpornosti na detonaciju za svaku isporuku Ministarstvu poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva najmanje 5 dana prije stavljanja gnojiva u promet, a u slučaju uvoza gnojiva najmanje 5 dana prije dopreme gnojiva na državnu granicu.

VIII. SKLADIŠTENJE I RUKOVANJE GNOJIVIMA

Članak 28.

(1) Gnojiva kao pakovine u originalnoj ambalaži ili u rasutom stanju skladište se samo u natkrivenom skladištu i moraju biti zaštićena od direktnog utjecaja vlage s poda, atmosferilija (kiše, snijega), utjecaja sunčevih zraka i izvora topline.

(2) Na mjestu skladištenja gnojiva u oštećenoj ambalaži moraju se prepakirati i ambalaža zamijeniti, a rasuto gnojivo mora se ukloniti.

(3) Na skladištu gnojivo se može skladištiti formirajući slogove vreća. Visina sloga vreća ograničena je svojstvima gnojiva i ovisi o vrsti pakiranja. Najviša dopuštena visina sloga je:

a) za vreće do 50 kg, do visine 2 metra;

b) za gnojiva na paletama, 2 palete u vertikalnom slogu;

c) za gnojiva u velikom pakiranju do 500 kg, 3 reda vreća u vertikalnom slogu;

- d) za gnojiva u velikom pakiranju do 1000 kg, 2 reda vreća u vertikalnom slogu.
- (4) Gnojiva u rasutom stanju mogu se skladištiti formirajući hrpe.
- (5) Vrh pakovine gnojiva složene u slogu ili vrh hrpe rasutog gnojiva moraju u skladištu biti udaljeni najmanje jedan metar od stropa krovne konstrukcije, svjetlosnih izvora ili ugrađenih uređaja.
- (6) Pod skladišta i samo gnojivo u rasutom stanju mogu biti pokriveni plastičnom folijom, odnosno moraju se skladištiti na takav način da ne dolazi do promjene fizikalno-kemijskih svojstava gnojiva.

Članak 29.

- (1) Tekuća gnojiva skladište se u spremnicima različitih veličina, izrađenim od materijala kemijski otpornih na tekuća gnojiva (nehrđajući čelik, aluminij, plastični materijali i dr.).
- (2) Kod skladištenja bezvodnog amonijaka i amonijačnih otopina pod tlakom potrebno je pridržavati se propisa o posudama pod tlakom te sigurnosti i zaštite na radu.
- (3) Radi sprječavanja nesreća pri rukovanju i skladištenju tekućih gnojiva, uz spremnike moraju biti istaknute temperature skladištenja prema vrstama gnojiva i upute za siguran rad.
- (4) Tekuća gnojiva moraju se skladištiti u zaštićenom prostoru iznad temperature kristalizacije.

Članak 30.

Sudionik u prometu mora osigurati uvjete skladištenja u skladu sa člancima 28., 29. i 31. ovoga Pravilnika.

Članak 31.

- (1) Zahtjevi sigurnosti za skladištenje i postupanje s gnojivima iz članka 23. stavka 1. ovoga Pravilnika propisani su posebnim pravilnikom kojim se uređuju tehnički normativi za rukovanje i skladištenje gnojiva u krutom stanju koja sadrže amonijev nitrat.
- (2) Skladište za gnojiva iz stavka 1. ovoga članka mora biti natkriveno i zaštićeno od izvora topline i zagrijavanja većeg od 50 °C.
- (3) Amonijsko nitratna gnojiva s više od 28% dušika iz amonijevog nitrata na skladištu se drže odvojeno od drugih tvari i gnojiva. Zabranjeno je na istom skladištu s ovim gnojivima držati zapaljive, reaktivne i tvari koje mogu izazvati eksploziju.
- (4) Rukovanje gnojivima koja sadrže amonijev nitrat s više od 28% dušika iz amonijevog nitrata mora biti pažljivo. Na mjestima skladištenja zabranjeno je pušenje ili unošenje bilo kojeg drugog izvora plamena.
- (5) Amonijsko nitratna gnojiva koja sadrže više od 28% dušika iz amonijevog nitrata moraju se uskladištiti pakirana i odvojena od drugih tvari.

Članak 32.

- (1) Osobe odgovorne za stavljanje amonijsko nitratnih gnojiva s više od 28% dušika u promet vode evidenciju o porijeklu gnojiva kako bi se zajamčila slijedivost gnojiva od proizvođača do krajnjeg korisnika.
- (2) Evidencija mora biti dostupna inspekciji za vrijeme dok je gnojivo u prometu i dvije godine nakon toga.

IX. KONTROLA KAKVOĆE

Članak 33.

- (1) Utvrđivanje sukladnosti gnojiva u pogledu razvrstavanja i pripadnosti određenom tipu, odnosno pripadnosti pojedinom gnojivu unutar tipa te udovoljavanju uvjetima kakvoće gnojiva utvrđenim ovim Pravilnikom provodi se laboratorijskom analizom na reprezentativnom uzorku u ovlaštenom laboratoriju, a prije stavljanja u promet.
- (2) Pored uvjeta iz stavka 1. ovoga članka za svaku partiju uvezenog gnojiva prije stavljanja u promet mora biti utvrđena kakvoća od strane ovlaštenog laboratorija.
- (3) Gnojiva u proizvodnji, prijevozu, trgovini i korištenju podliježu kontroli kakvoće u inspekcijske svrhe.
- (4) Kontrola kakvoće gnojiva u inspekcijske svrhe provodi se na temelju uzoraka uzetih prema jedinstvenim metodama opisanim u Dodatku IV. A. koji se nalazi u prilogu i čini sastavni dio ovoga Pravilnika. Tako dobiveni uzorci iz jedinice uzorkovanja smatraju se reprezentativnima.
- (5) Uzorci iz stavka 1. i 2. ovoga članka uzimaju se po jedinstvenim metodama opisanim u Dodatku IV. A. ovoga Pravilnika.
- (6) Kontrola kakvoće uzoraka gnojiva iz stavaka 1., 2. i 3. ovoga članka provodi se prema jedinstvenim analitičkim metodama opisanim u Dodatku IV. B. koji se nalazi u prilogu i čini sastavni dio ovoga Pravilnika.

X. PRIJELAZNE I ZAVRŠNE ODREDBE

Članak 34.

- (1) Danom stupanja na snagu ovoga Pravilnika prestaje važiti Pravilnik o minimalnim i maksimalnim sastojcima i o drugim osobinama pojedinih vrsta umjetnog gnojiva i o načinu ispitivanja umjetnog gnojiva (»Narodne novine«, broj 53/91) i Pravilnik o registru umjetnih gnojiva i o deklariranju umjetnih gnojiva (»Narodne novine«, broj 53/91) u dijelu koji se odnosi na deklariranje.
- (2) Gnojiva se mogu proizvoditi i stavljati u promet sukladno odredbama propisa iz stavka 1. ovoga članka do 31. prosinca 2007. godine i ostati u prometu do isteka roka njihove uporabe.

Članak 35.

Ovaj Pravilnik stupa na snagu osam dana od dana objave u »Narodnim novinama«.

Klasa: 011-02/07-01/42
Urbroj: 525-01-07-01
Zagreb, 25. svibnja 2007.

Ministar
Petar Čobanković, v. r.

DODATAK I.

POPIS GNOJIVA PREMA TIPOVIMA

A. Jednostavna mineralna gnojiva s makrohranjivima

A.1. Tip: Jednostavna mineralna dušična gnojiva

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJCIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK) PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTEJEVI	OSTALI PODACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
1(a)	Kalcijev nitrat (vapneni nitrat)	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži kalcijev nitrat kao osnovni sastojak, a može sadržavati i amonijev nitrat	15% N Dušik izražen kao ukupni dušik ili kao nitratni i amonijski dušik. Najveći sadržaj amonijeskog dušika: 1,5% N		Ukupni dušik Neobavezno navođenje: Nitratni dušik Amonijski dušik
1(b)	Kalcijev magnezijev nitrat (vapneni i magnezijev ni- trat)	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži kalcijev nitrat i magnezijev nitrat kao osnovne sastojke	13% N Dušik izražen kao nitratni dušik. Najmanji sadržaj magnezija u obliku soli topivih u vodi izražen kao magnezijev oksid: 5% MgO		Nitratni dušik Magnezijev oksid topiv u vodi
1(c)	Magnezijev nitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži magnezijev nitrat heksahidrat kao osnovni sastojak	10% N Dušik izražen kao nitratni dušik 14% MgO Magnezij izražen kao magnezijev oksid topiv u vodi	Stavljanjem u promet u obliku kristala može se dodati oznaka »u kristalnom obliku«	Nitratni dušik Magnezijev oksid topiv u vodi
2(a)	Natrijev nitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži natrijev nitrat kao osnovni sastojak	15% N Dušik izražen kao nitratni dušik		Nitratni dušik
2(b)	Čilska salitra	Proizvod pripremljen iz prirodne salitre koji sadrži natrijev nitrat kao osnovni sastojak	15% N Dušik izražen kao nitratni dušik		Nitratni dušik
3(a)	Kalcijev cijanamid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži	18% Dušik izražen kao		Ukupni dušik

		kalcijski cijanamid kao osnovni sastojak, a sadrži i kalcijski oksid i moguće manje količine amonijevih soli i uree	ukupni dušik, a najmanje 75% deklariranog dušika mora biti vezano u obliku cijanamida		
3(b)	Dušični kalcijski cijanamid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži kalcijski cijanamid kao osnovni sastojak, a može sadržavati i manje količine amonijeve soli i uree plus dodani nitrat	18% N Dušik izražen kao ukupni dušik, a najmanje 75% deklariranog nenitrarnog dušika mora biti vezano u obliku cijanamida. Sadržaj nitrarnog dušika: – najmanje: 1% N – najviše: 3% N		Ukupni dušik Nitrarni dušik
4	Amonijev sulfat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev sulfat kao osnovni sastojak	20% N Dušik izražen kao amonijski dušik		Amonijski dušik
5	Amonijev nitrat ili kalcijski amonijev nitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev nitrat kao osnovni sastojak, koji može sadržavati punila kao što su mljeveni vapnenac, kalcijski sulfat, mljeveni dolomit, magnezijev sulfat, kizerit	20% N Dušik izražen kao nitrarni dušik i amonijski dušik, a svaki od oblika dušika iznosi oko polovice prisutnog dušika. Ako je potrebno vidi Dodatak III.1 i III.2 ovoga Pravilnika	Oznaka »kalcijski amonijev nitrat« isključivo je rezervirana za gnojivo koje sadrži samo kalcijski karbonat (npr. vapnenac) i/ili magnezijev karbonat i kalcijski karbonat (npr. dolomit) kao dodatak amonijevom nitratu. Najmanji sadržaj ovih karbonata mora biti 20%, a njihova čistoća mora biti najmanje 90%.	Ukupni dušik Nitrarni dušik Amonijski dušik
6	Amonijev sulfat i nitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev nitrat i amonijev sulfat kao osnovne sastojke	25% N Dušik izražen kao amonijski i nitrarni dušik. Najmanji sadržaj nitrarnog dušika: 5%		Ukupni dušik Amonijski dušik Nitrarni dušik

7	Magnezijev sulfonitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev nitrat, amonijev sulfat i magnezijev sulfat kao osnovne sastojke	19% N Dušik izražen kao amonijski i nitratni dušik. Najmanji sadržaj nitratnog dušika: 6% N 5% MgO Magnezij u obliku soli topivih u vodi izražen kao magnezijev oksid		Ukupni dušik Amonijski dušik Nitratni dušik Magnezijev oksid topiv u vodi
8	Magnezijev amonijev nitrat	Kemijski dobiveni proizvod koji sadrži amonijev nitrat i magnezijeve složene soli (dolomit magnezijev karbonat i/ili magnezijev sulfat) kao osnovne sastojke	19% N Dušik izražen kao amonijski i nitratni dušik. Najmanji sadržaj nitratnog dušika: 6% N 5% MgO Magnezij izražen kao ukupni magnezijev oksid		Ukupni dušik Amonijski dušik Nitratni dušik Ukupni magnezijev oksid i, po mogućnosti, magnezijev oksid topiv u vodi
9	Urea	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži karbonil diamid (karbamid) kao osnovni sastojak	46% N Ukupni dušik iz uree (uključujući biuret). Najveći sadržaj biureta: 1%		Ukupni dušik izražen kao amidni dušik
10	Krotoniliden diurea	Proizvod dobiven reakcijom uree s krotonaldehidom Monomerni spoj	28% N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 25% N iz krotoniliden diuree Najveći sadržaj dušika iz uree: 3%		Ukupni dušik Dušik iz uree kada je on najmanje 1% (m/m) Dušik iz krotoniliden diuree
11	Izobutiliden diurea	Proizvod dobiven reakcijom uree s izobutilaldehidom Monomerni spoj	28% N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 25% N iz izobutiliden diuree Najveći sadržaj dušika iz uree: 3%		Ukupni dušik Dušik iz uree kada je on najmanje 1% (m/m) Dušik iz izobutiliden diuree
12	Urea formaldehid	Proizvod dobiven reakcijom uree i formaldehida koji sadrži molekule urea formaldehida kao osnovne sastojke Polimerni spoj	36% N ukupnog dušika Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 3/5 deklariranog sadržaja ukupnog dušika mora biti topivo u vrućoj		Ukupni dušik Dušik iz uree kada je on najmanje 1% (m/m) Dušik iz formaldehid uree koja je topiva u hladnoj vodi Dušik iz

			vodi Najmanje 31% N iz urea formaldehida Najveći sadržaj dušika iz uree: 5%		formaldehidne uree koja je topiva samo u vrućoj vodi
7	Magnezijev sulfonitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev nitrat, amonijev sulfat i magnezijev sulfat kao osnovne sastojke	19% N Dušik izražen kao amonijski i nitratni dušik. Najmanji sadržaj nitratnog dušika: 6% N 5% MgO Magnezij u obliku soli topivih u vodi izražen kao magnezijev oksid		Ukupni dušik Amonijski dušik Nitratni dušik Magnezijev oksid topiv u vodi
8	Magnezijev amonijev nitrat	Kemijski dobiveni proizvod koji sadrži amonijev nitrat i magnezijeve složene soli (dolomit magnezijev karbonat i/ili magnezijev sulfat) kao osnovne sastojke	19% N Dušik izražen kao amonijski i nitratni dušik. Najmanji sadržaj nitratnog dušika: 6% N 5% MgO Magnezij izražen kao ukupni magnezijev oksid		Ukupni dušik Amonijski dušik Nitratni dušik Ukupni magnezijev oksid i, po mogućnosti, magnezijev oksid topiv u vodi
9	Urea	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži karbonil diamid (karbamid) kao osnovni sastojak	46% N Ukupni dušik iz uree (uključujući biuret). Najveći sadržaj biureta: 1%		Ukupni dušik izražen kao amidni dušik
10	Krotoniliden diurea	Proizvod dobiven reakcijom uree s krotonaldehidom Monomerni spoj	28% N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 25% N iz krotoniliden diuree Najveći sadržaj dušika iz uree: 3%		Ukupni dušik Dušik iz uree kada je on najmanje 1% (m/m) Dušik iz krotoniliden diuree
11	Izobutiliden diurea	Proizvod dobiven reakcijom uree sa izobutilaldehidom Monomerni spoj	28% N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 25% N iz izobutiliden diuree Najveći sadržaj dušika iz uree: 3%		Ukupni dušik Dušik iz uree kada je on najmanje 1% (m/m) Dušik iz izobutiliden diuree

12	Urea formaldehid	Proizvod dobiven reakcijom uree i formaldehida koji sadrži molekule urea formaldehida kao osnovne sastojke Polimerni spoj	36% N ukupnog dušika Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 3/5 deklariranog sadržaja ukupnog dušika mora biti topivo u vrućoj vodi Najmanje 31% N iz urea formaldehida Najveći sadržaj dušika iz uree: 5%		Ukupni dušik Dušik iz uree kada je on najmanje 1% (m/m) Dušik iz formaldehid uree koja je topiva u hladnoj vodi Dušik iz formaldehidne uree koja je topiva samo u vrućoj vodi
13	Dušična gnojiva koja sadrže krotoniliden diureu	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži krotoniliden diureu i jednostavno dušično gnojivo (Popis A.1. ovoga Pravilnika, izuzev proizvoda 3(a), 3(b) i (5))	18% N izražen kao ukupni dušik Najmanje 3% dušika u amonijskom i/ili nitratnom i/ili amidnom obliku Najmanje 1/3 deklariranog sadržaja ukupnog dušika mora biti porijeklom iz krotoniliden diuree Najveći sadržaj biureta: (N iz uree + N iz krotoniliden diuree) x 0,026		Ukupni dušik Za svaki oblik koji iznosi najmanje 1%: – nitratnog dušika – amonijskog dušika – amidnog dušika Dušik iz krotoniliden diuree
14	Dušična gnojiva koja sadrže izobutiliden diureu	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži izobutiliden diureu i jednostavno dušično gnojivo (Popis A.1. ovoga Pravilnika, izuzev proizvoda 3(a), 3(b) i 5)	18% N izražen kao ukupni dušik Najmanje 3% dušika u amonijskom i/ili nitratnom i/ili amidnom obliku Najmanje 1/3 deklariranog sadržaja ukupnog dušika mora biti porijeklom iz izobutiliden diuree Najveći sadržaj biureta: (N iz uree + N iz izobutiliden diuree) x 0,026		Ukupni dušik Za svaki oblik koji iznosi najmanje 1%: – nitratnog dušika – amonijskog dušika – amidnog dušika Dušik iz izobutiliden uree
15	Dušična gnojiva koja sadrže ureu	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži urea formaldehid i	18% N izražen kao ukupni dušik Najmanje 3%		Ukupni dušik Za svaki oblik koji

	formaldehid	jednostavno dušično gnojivo (Popis A.1. ovoga Pravilnika, izuzev proizvoda 3(a), 3(b) i (5))	dušika u amonijskom i/ili nitratnom i/ili amidnom obliku Najmanje 1/3 deklariranog sadržaja ukupnog dušika mora biti porijeklom iz urea formaldehida Dušik iz urea formaldehida mora sadržavati najmanje 3/5 dušika koji je topiv u vrućoj vodi Najveći sadržaj biureta: (N iz uree + urea formaldehid) x 0,026		iznosi najmanje 1%: – nitratnog dušika – amonijskog dušika – amidnog dušika Dušik iz urea formaldehida Dušik iz urea formaldehida koji je topiv u hladnoj vodi Dušik iz urea formaldehida koji je topiv samo u vrućoj vodi
16	Amonijev sulfat s inhibitorima nitrifikacije (dicijandiamid)	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev sulfat i dicijandiamid	20% N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanji sadržaj amonijskog dušika: 18% Najmanji sadržaj dušika iz dicijandiamida: 1,5%		Ukupni dušik Amonijski dušik Dušik iz dicijandiamida Tehničke informacije (a)
17	Amonijev sulfat – nitrat s inhibitorima nitrifikacije (dicijandiamid)	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev sulfat i nitrat i dicijandiamid	24% N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanji sadržaj nitratnog dušika: 3% Najmanji sadržaj dušika iz dicijandiamida: 1,5%		Ukupni dušik Nitratni dušik Amonijski dušik Dušik iz dicijandiamida Tehničke informacije (a)
18	Urea amonijev sulfat	Kemijski dobiven proizvod iz uree i amonijevog sulfata	30% N Dušik izražen kao amonijski i amidni dušik Najmanji sadržaj amonijskog dušika: 4% Najmanji sadržaj sumpora izražen kao sumpor (VI) oksid: 12% Najveći sadržaj biureta: 0,9%		Ukupni dušik Amonijski dušik Amidni dušik Sumpor (VI) oksid topiv u vodi

(a) Na svakoj ambalaži ili dokumentaciji koja prati gnojiva u rasutom stanju moraju se pružiti potpune tehničke informacije koje će korisniku omogućiti da odredi dozu i vrijeme primjene u odnosu na uzgajanu kulturu.

A.2. Tip: Jednostavna mineralna fosforna gnojiva

Kada je propisana, veličina čestica za osnovne sastojke gnojiva (gnojiva 1, 3, 4, 5, 6 i 7) utvrdit će se odgovarajućom analitičkom metodom.

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJCIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK) PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTJEVI	OSTALI PODACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
1	Bazična troska: – Thomasovi fosfati – Thomasova troska	Proizvod dobiven u željezarama obradom rastaljenog fosfora koji sadrži kalcijeve silikofosfate kao osnovne sastojke	12% P ₂ O ₅ Fosfor izražen kao fosforov (V) oksid topiv u 2% limunskoj kiselini. Veličina čestica: – najmanje 75% prolazi kroz sito veličine očica 0,160 mm – najmanje 96% prolazi kroz sito veličine očica 0,630 mm		Fosforov (V) oksid topiv u 2% limunskoj kiselini
2(a)	Jednostruki superfosfat	Proizvod dobiven reakcijom mljevenog mineralnog fosfata sa sumpornom kiselinom koji sadrži monokalcijev fosfat i kalcijev sulfat kao osnovne sastojke	16% P ₂ O ₅ Fosfor izražen kao P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu, a namanje 93% deklariranog sadržaja P ₂ O ₅ topljivog u vodi Uzorak za ispitivanje: 1 g		Fosforov (V) oksid topiv u neutralnom amonijevom citratu Fosforov (V) oksid topiv u vodi
2(b)	Koncentrirani superfosfat	Proizvod dobiven reakcijom mljevenog mineralnog fosfata sa sumpornom kiselinom i fosfornom kiselinom koji sadrži	25% P ₂ O ₅ Fosfor izražen kao P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu, a namanje 93% deklariranog		Fosforov (V) oksid topiv u neutralnom amonijevom citratu Fosforov (V) oksid topiv u vodi

		monokalcijev fosfat i kalcijev sulfat kao osnovne sastojke	sadržaja P_2O_5 topivog u vodi Uzorak za ispitivanje: 1 g		
2(c)	Trostruki superfosfat	Proizvod dobiven reakcijom mljevenog mineralnog fosfata s fosforom kiselinom koji sadrži monokalcijev fosfat kao osnovni sastojak	38% P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topiv u neutralnom amonijevom citratu, a najmanje 93% deklariranog sadržaja P_2O_5 topivog u vodi Uzorak za ispitivanje: 3 g		Fosforov (V) oksid topiv u neutralnom amonijevom citratu Fosforov (V) oksid topiv u vodi
3	Djelomično topivi sirovi fosfat	Proizvod dobiven djelomičnim otapanjem mljevenog sirovog fosfata sa sumpornom kiselinom ili fosforom kiselinom, koji sadrži monokalcijeve fosfate, trikalcijeve fosfate i kalcijeve sulfate kao osnovne sastojke	20% P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topiv u mineralnim kiselinama, a najmanje 40% deklariranog sadržaja P_2O_5 topivog u vodi Veličina čestica: – najmanje 90% prolazi kroz sito veličine očica 0,160 mm – najmanje 98% prolazi kroz sito veličine očica 0,630 mm		Ukupni fosforov (V) oksid topiv u mineralnim kiselinama Fosforov (V) oksid topiv u vodi
4	Dikalcijski fosfat	Proizvod dobiven taloženjem otopine fosforne kiseline iz mineralnih fosfata ili kostiju koji sadrži dikalcijev fosfat dihidrat kao osnovni sastojak	38% P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topiv u alkalnom amonijevom citratu (Petermann) Veličina čestica: – najmanje 90% prolazi kroz sito veličine očica 0,160 mm – najmanje 98% prolazi kroz sito veličine očica 0,630 mm		Fosforov (V) oksid topiv u alkalnom amonijevom citratu
5	Kalcinirani fosfat	Proizvod dobiven termičkom obradom mljevenih sirovih fosfata s alkalnim spojevima i	25% P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topiv u alkalnom amonijevom citratu		Fosforov (V) oksid topiv u alkalnom amonijevom

		silicijskom kiselinom, a sadrže alkalni kalcijev fosfat i kalcijev silikat kao osnovne sastojke	(Petermann) Veličina čestica: – najmanje 75% prolazi kroz sito veličine očica 0,160 mm – 96% prolazi kroz sito veličine očica 0,630 mm		citratu
6	Aluminijev kalcijev fosfat	Proizvod dobiven u amorfnom obliku termičkom obradom i mljevenjem, a sadrži aluminijev fosfat i kalcijev fosfat kao osnovne sastojke	30% P ₂ O ₅ Fosfor izražen kao P ₂ O ₅ topiv u mineralnim kiselinama, a najmanje 75% deklariranog sadržaja P ₂ O ₅ topljivo u alkalnom amonijevom citratu (Joulie) Veličina čestica: – najmanje 90% prolazi kroz sito veličine očica 0,160 mm – najmanje 98% prolazi kroz sito veličine očica 0,630 mm		Ukupni fosforov (V) oksid topiv u mineralnim kiselinama Fosforov (V) oksid topiv u alkalnom amonijevom citratu
7	Fino mljeveni sirovi fosfat	Proizvod dobiven mljevenjem mekih mineralnih fosfata koji sadrže trikalcijev fosfat i kalcijev karbonat kao osnovne sastojke	25% P ₂ O ₅ Fosfor izražen kao P ₂ O ₅ topiv u mineralnim kiselinama, a namanje 55% deklariranog sadržaja P ₂ O ₅ topivo u 2% mravljoj kiselini Veličina čestica: – najmanje 90% prolazi kroz sito veličine očica 0,063 mm – najmanje 99% prolazi kroz sito veličine očica 0,125 mm		Ukupni fosforov (V) oksid topiv u mineralnim kiselinama Fosforov (V) oksid topiv u 2% mravljoj kiselini Maseni postotak tvari koja prolazi kroz sito veličine očica 0,063 mm

A.3. Tip: Jednostavna mineralna kalijeva gnojiva

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJCIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK) PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTEVI	OSTALI PODACI O OZNAČAVNJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
1	Kainit	Proizvod dobiven iz sirovih kalijevih soli	10% K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topiv u vodi 5% MgO Magnezij u obliku soli topivih u vodi, izražen kao magnezijev oksid topiv u vodi	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Kalijev oksid topiv u vodi Magnezijev oksid topiv u vodi
2	Obogaćeni kainit	Proizvod dobiven iz sirovih kalijevih soli obogaćen miješanjem s kalijevim kloridom	18% K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topiv u vodi	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Kalijev oksid topiv u vodi Neobavezno navođenje sadržaja magnezijevog oksida topivog u vodi, ako je veći od 5% MgO
3	Kalijev klorid	Proizvod dobiven iz sirovih kalijevih soli koji sadrži kalijev klorid kao osnovni sastojak	37% K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topiv u vodi	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Kalijev oksid topiv u vodi
4	Kalijev klorid koji sadrži magnezijeve soli	Proizvod dobiven iz sirovih kalijevih soli s dodatkom magnezijevih soli, koji sadrži kalijev klorid i magnezijeve soli kao osnovne sastojke	37% K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topiv u vodi 5% MgO Magnezij u obliku soli topivih u vodi, izražen kao magnezijev oksid		Kalijev oksid topiv u vodi Magnezijev oksid topiv u vodi
5	Kalijev sulfat	Kemijski dobiven proizvod iz kalijevih soli koji sadrži kalijev sulfat kao osnovni sastojak	47% K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topiv u vodi Najveći sadržaj klorida: 3% Cl		Kalijev oksid topiv u vodi Neobavezno navođenje sadržaja klorida
6	Kalijev sulfat koji sadrži magnezijevu sol	Kemijski dobiven proizvod iz kalijevih soli s dodatkom magnezijevih soli, a sadrži kalijev sulfat i magnezijev sulfat kao osnovne sastojke	22% K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topiv u vodi 8% MgO Magnezij u obliku soli topivih u vodi, izražen kao	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Kalijev oksid topiv u vodi Magnezijev oksid topiv u vodi Neobavezno navođenje sadržaja klorida

			magnezijev oksid Najveći sadržaj klorida: 3% Cl		
7	Kieserit s kalijevim sulfatom	Proizvod dobiven iz kieserita s dodatkom kalijevog sulfata	8% MgO Magnezij izražen kao MgO topiv u vodi 6% K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topiv u vodi Ukupni MgO + K ₂ O: 20% Najveći sadržaj klorida: 3% Cl	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Magnezijev oksid topiv u vodi Kalijev oksid topiv u vodi Neobavezno navođenje sadržaja klorida

B. Složena mineralna gnojiva s makrohranjivima

U složenim mineralnim gnojivima koja sadrže fosforu komponentu u naznaci formulacije PO može se isključivo brojčano izraziti samo kao topivosti 1, 2, 3, 5 i 6 navedene u tablicama B. Dodatka I. ovoga Pravilnika.

B.1. Tip: Složena mineralna dušično-fosforno-kalijeva ili složena mineralna NPK gnojiva

B.1.1.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA		NPK GNOJIVO S NAZNAKOM FORMULACIJE		
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE		KEMIJSKI DOBIVEN PROIZVOD BEZ DODATAKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA		
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)		UKUPNO: 20% (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O) ZA SVAKO HRANJIVO: 3% N, 5% P ₂ O ₅ , 5% K ₂ O		
OBLICI, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4, 5 i 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik(2) Nitratni dušik	(1) P ₂ O ₅ topiv u vodi (2) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu	K ₂ O topiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati (3) Ako je ukupni dušik porijeklom iz amonijevog nitrate veći od 28% vidi Dodatak III.2.	1 NPK gnojivo koje ne sadrži Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat, aluminijev kalcijev fosfat, djelomično otopljeni sirovi fosfat i fini mljeveni sirovi fosfat mora biti deklarirano u skladu s topivostima (1), (2) ili (3) ili (6): – kada P ₂ O ₅ topiv u vodi ne dostiže 2%,	(1) Kalijev oksid topiv u vodi (2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl(3) Može se navesti sadržaj klorida
(3) Amonijski dušik	(3) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu i vodi				
(4) Amidni dušik	(4) P ₂ O ₅ topiv samo u mineralnim kiselinama				

<p>(5) Cijanamidni dušik</p>	<p>(5) P_2O_5 topiv u alkalnom amonijevom citratu (Petermann) (6) P_2O_5 topiv u 2% limunskoj kiselini</p>		<p>ovoga Pravilnika</p>	<p>deklarira se samo topivost (2) ili (6), – kada je P_2O_5 topiv u vodi 2% ili više, deklarira se topivost (3) ili (6), a sadržaj P_2O_5 topivog u vodi mora se naznačiti [topivost (1)].</p> <p>Sadržaj P_2O_5 topivog samo u mineralnim kiselinama je najviše 2%.</p> <p>Za ovo gnojivo uzorak za ispitivanje topivosti (2), (3) i (6) treba biti 1 g.</p> <p>2(a) NPK gnojivo koje sadrži fini mljeveni sirovi fosfat ili djelomično otopljeni sirovi fosfat ne smije sadržavati Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat i aluminijev kalcijev fosfat.</p> <p>Deklarira se u skladu s topivostima (1), (3) i (4) Ovo gnojivo mora sadržavati:</p> <ul style="list-style-type: none"> – najmanje 2% P_2O_5 topivog samo u mineralnim kiselinama [topivost (4)]; – najmanje 5% P_2O_5 topivog u neutralnom amonijevom citratu i vodi [topivost (3)]; – najmanje 2,5% P_2O_5 topivog u vodi [topivost (1)]. <p>Ovo gnojivo mora nositi oznaku »sadrži meki mljeveni sirovi fosfat« ili »sadrži djelomično otopljeni sirovi fosfat«.</p> <p>Za ovo gnojivo uzorak za ispitivanje topivosti (3) treba biti 3 g.</p>	
--------------------------------------	--	--	-------------------------	--	--

1	2	3	4	5	6
				<p>2(b) NPK gnojivo koje sadrži aluminijev kalcijev fosfat ne smije sadržavati Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat, fini mljeveni sirovi fosfat i djelomično otopljeni sirovi fosfat. Deklarira se u skladu s topivosti (1). Ovo gnojivo mora sadržavati: – najmanje 5% P₂O₅ topivog u vodi [topivost (1)]. Ovo gnojivo mora nositi oznaku »sadrži aluminijev kalcijev fosfat«.</p> <p>3 Kada NPK gnojivo sadrži samo jedno od sljedećih fosfornih gnojiva: Thomasova troska i kalcinirani fosfat, nakon oznake naziva gnojiva mora slijediti oznaka fosfatnog sastojka. Deklaracija topivosti P₂O₅ mora se navesti u skladu sa sljedećim topljivostima: – za gnojiva na bazi Thomasove troske: topivost (6); – za gnojiva na bazi kalciniranog fosfata: topivost (5).</p>	

B.1.2.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	NPK GNOJIVO KOJE SADRŽI KROTONILIDEN DUREU ILI IZOBUTILIDEN DIUREU ILI UREU FORMALDEHID (PREMA POTREBI)
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	KEMIJSKI DOBIVEN PROIZVOD BEZ DODATAKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA KOJI SADRŽI KROTONILIDEN DIUREU ILI IZOBUTILIDEN DIUREU ILI UREU FORMALDEID
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	<p>UKUPNO: 20% (N + P₂O₅ + K₂O); ZA SVAKO HRANJIVO: – 5% N; NAJMANJE 1/4 DEKLARIRANOG SADRŽAJA UKUPNOG DUŠIKA MORA BITI PODRIJETLOM IZ DUŠIKA OBLIKA (5) ILI (6) ILI (7). NAJMANJE 3/5 DEKLARIRANOG SADRŽAJA DUŠIKA (7) MORA BITI TOPIVO U VRUĆOJ VODI – 5% P₂O₅, – 5% K₂O.</p>

OBlici, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4, 5 i 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik (2) Nitratni dušik (3) Amonijski dušik (4) Amidni dušik (5) Dušik iz krotoniliden diuree (6) Dušik iz izobutiliden diuree (7) Dušik iz urea formaldehida (8) Dušik iz urea formaldehida topivog samo u vrućoj vodi (9) Dušik iz urea formaldehida topivog u hladnoj vodi	(1) P ₂ O ₅ topiv u vodi (2) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu i vodi	K ₂ O topiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati; (3) Jedan od oblika dušika od (5) do (7) (ako odgovara). Oblik dušika (7) mora se deklarirati u obliku dušika (8) i (9).	NPK gnojivo koje ne sadrži Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat, aluminijev kalcijev fosfat, djelomično otopljeni sirovi fosfat i fini mljeveni sirovi fosfat mora biti deklarirano u skladu s topivostima (1), (2) ili (3):– kada P ₂ O ₅ topiv u vodi ne dostiže 2% deklarira se samo topivost (2), – kada je P ₂ O ₅ topiv u vodi 2% ili više, deklarira se topivost (3), a sadržaj P ₂ O ₅ topivog u vodi mora se naznačiti [topivost (1)]. Sadržaj P ₂ O ₅ topivog samo u mineralnim kiselinama je najviše 2%. Za ovo gnojivo uzorak za ispitivanje topivosti (2) i (3) je 1 g.	(1) Kalijev oksid topiv u vodi (2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl (3) Može se navesti sadržaj klorida

B.2. Tip: Složena mineralna dušično-fosforna gnojiva ili složena mineralna NP gnojiva

B.2.1.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	NP GNOJIVO S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	KEMIJSKI DOBIVEN PROIZVOD BEZ DODATAKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (N + P ₂ O) ZA SVAKO HRANJIVO: 3% N, 5% P ₂ O ₅

OBLICI, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4 I 5			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik(2) Nitratni dušik(3) Amonijski dušik	(1) P ₂ O ₅ topiv u vodi (2) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu		(1) Ukupni dušik(2) Ako bilo koji oblik dušika od (2)	1 NP gnojivo koje ne sadrži Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat, aluminijev kalcijev fosfat, djelomično otopljeni	
(4) Amidni dušik(5) Cijanamidni dušik	(3) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu i vodi (4) P ₂ O ₅ topiv samo u mineralnim kiselinama (5) P ₂ O ₅ topiv u alkalnom amonijevom citratu (Petermann) (6) P ₂ O ₅ topiv u 2% limunskoj kiselini		do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati	sirovi fosfat i fini mljeveni sirovi fosfat mora biti deklarirano u skladu s topivostima (1), (2) ili (3) ili (6): – kada P ₂ O ₅ topiv u vodi ne dostiže 2%, deklarira se samo topljivost (2) ili (6); – kada je P ₂ O ₅ topiv u vodi 2% ili više, deklarira se topivost (3) ili (6), a sadržaj P ₂ O ₅ topiv u vodi mora se naznačiti [topivost (1)]. Sadržaj P ₂ O ₅ topivog samo u mineralnim kiselinama je najviše 2%. Za ovo gnojivo uzorak za ispitivanje topivosti (2) i (3) treba biti 1 g. 2(a) NP gnojivo koje sadrži fini mljeveni sirovi fosfat ili djelomično otopljeni sirovi fosfat ne smije sadržavati Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat i aluminijev kalcijev fosfat. Deklarira se u skladu s topivostima (1), (3) i (4). Ovo gnojivo mora sadržavati: – najmanje 2% P ₂ O ₅ topivog samo u mineralnim kiselinama [topivost (4)]; – najmanje 5% P ₂ O ₅ topivog u neutralnom amonijevom citratu i vodi	

				<p>[topivost (3)]; – najmanje 2,5% P_2O_5 topivog u vodi [topivost (1)]. Ovo gnojivo mora nositi oznaku »sadrži meki mljeveni sirovi fosfat« ili »sadrži djelomično otopljeni sirovi fosfat«. Za ovo gnojivo uzorak za ispitivanje topivosti (3) treba biti 3 g.</p>	
1	2	3	4	5	6
				<p>2(b) NP gnojivo koje sadrži aluminijev kalcijev fosfat ne smije sadržavati Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat, fini mljeveni sirovi fosfat i djelomično otopljeni sirovi fosfat. Deklarira se u skladu s topivosti (1). Ovo gnojivo mora sadržavati: – najmanje 5% P_2O_5 topivog u vodi [topivost (1)]. Ovo gnojivo mora nositi oznaku »sadrži aluminijev kalcijev fosfat«.</p> <p>3 Kada NP gnojivo sadrži samo jedno od sljedećih fosfornih gnojiva: Thomasova troska, kalcinirani fosfat, aluminijev kalcijev fosfat, nakon oznake naziva gnojiva mora slijediti oznaka fosfatnog sastojka. Deklaracija topivosti P_2O_5 mora se navesti u skladu sa sljedećim topivostima: – za gnojiva na bazi Thomasove troske topivost (6); – za gnojiva na bazi kalciniranog fosfata: topivost (5).</p>	

B.2.2.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIP A	NP GNOJIVO KOJE SADRŽI KROTONILIDEN DIUREU ILI IZOBUTILIDEN DIUREU ILI UREU FORMALDEHID (PREMA POTREBI)
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	KEMIJSKI DOBIVEN PROIZVOD BEZ DODATKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA KOJI SADRŽI KROTONILIDEN DIUREU ILI IZOBUTILIDEN DIUREU ILI UREU FORMALDEHID
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (N + P ₂ O ₅); ZA SVAKO HRANJIVO: – 5% N. NAJMANJE 1/4 DEKLARIRANOG SADRŽAJA UKUPNOG DUŠIKA MORA BITI PODRIJETLOM IZ DUŠIKA OBLIKA (5) ILI (6) ILI (7). NAJMANJE 3/5 DEKLARIRANOG SADRŽAJA DUŠIKA (7) MORA BITI TOPIVO U VRUĆOJ VODI – 5% P ₂ O ₅ ,

OBlici, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4 I 5			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik (2) Nitratni dušik (3) Amonijški dušik (4) Amidni dušik (5) Dušik iz krotoniliden diuree (6) Dušik iz izobutiliden diuree (7) Dušik iz urea formaldehida (8) Dušik iz urea formaldehida topivog samo u vrućoj vodi (9) Dušik iz urea formaldehida topivog u hladnoj vodi	(1) P ₂ O ₅ topiv u vodi (2) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu i vodi		(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati (3) Jedan od oblika od (5) do (7) (ako odgovara). Oblik dušika (7) mora se deklarirati u obliku dušika (8) i (9).	NP gnojivo koje ne sadrži Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat, aluminijev kalcijev fosfat, djelomično otopljeni sirovi fosfat i fini mljeveni sirovi fosfat mora se navesti u skladu s topivostima (1), (2) ili (3): – kada P ₂ O ₅ topiv u vodi ne dostiže 2% deklarira se samo topivost (2), – kada je P ₂ O ₅ topiv u vodi 2% ili više, deklarira se topivost (3), a sadržaj P ₂ O ₅ topivog u vodi mora se naznačiti [topivost (1)]. Sadržaj P ₂ O ₅ topivog samo u mineralnim kiselinama je najviše 2%. Za ovo gnojivo uzorak za ispitivanje topivosti (2) i (3) treba biti 1 g.	

--	--	--	--	--	--

B.3. Tip: Složena mineralna dušično-kalijeva ili složena mineralna NK gnojiva

B.3.1.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	NK GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	KEMIJSKI DOBIVEN PROZVOD BEZ DODATAKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (N + K ₂ O); ZA SVAKO HRANJIVO: 3% N, 5% K ₂ O.

OBLICI TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCU 4 I 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik (2) Nitratni dušik(3) Amonijski dušik(4) Amidni dušik (5) Cijanamidni dušik		K ₂ O topiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više, mora se deklarirati		(1) Kalijev oksid topiv u vodi(2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl (3) Može se navesti sadržaj klorida

B.3.2.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	NK GNOJIVO KOJA SADRŽI KROTONILIDEN DIUREU ILI IZOBUTILIDEN DIUREU ILI UREU FORMALDEHID (PREMA POTREBI)
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	KEMIJSKI DOBIVEN PROIZVOD BEZ ORGANSKIH SASTOJAKA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA KOJI SADRŽI KROTONILIDEN DIUREU ILI IZOBUTILIDEN DIUREU ILI UREU FORMALDEHID
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (N + K ₂ O); ZA SVAKO HRANJIVO: – 5% N. NAJMANJE 1/4 DEKLARIRANOG SADRŽAJA UKUPNOG DUŠIKA MORA BITI PODRIJETLOM IZ DUŠIKA OBLIKA (5) ILI (6) ILI (7). NAJMANJE 3/5 DEKLARIRANOG SADRŽAJA DUŠIKA MORA BITI TOPIVO U VRUĆOJ VODI

		– 5% K ₂ O.
--	--	------------------------

OBLICI, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4 I 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik (2) Nitratni dušik (3) Amonijski dušik (4) Amidni dušik (5) Dušik iz krotoniliden diuree (6) Dušik iz izobutiliden diuree (7) Dušik iz urea formaldehida (8) Dušik iz urea formaldehida topivog samo u vrućoj vodi (9) Dušik iz urea formaldehida topivog u hladnoj vodi		K ₂ O topiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati; (3) Jedan od oblika dušika od (5) do (7) (ako odgovara). Oblik dušika (7) mora se deklarirati u obliku dušika (8) i (9).		(1) Kalijev oksid topiv u vodi (2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl (3) Može se navesti sadržaj klorida

B.4. Tip: Složena mineralna fosforno-kalijeva gnojiva ili složena mineralna PK gnojiva

NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPRA	PK GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	KEMIJSKI DOBIVEN PROIZVOD BEZ DODATAKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (P ₂ O ₅ + K ₂ O) ZA SVAKO HRANJIVO: 5% P ₂ O ₅ , 5% K ₂ O

OBLICI, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 5 I 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6

<p>(1) P_2O_5 topiv u vodi (2) P_2O_5 topiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P_2O_5 topiv u neutralnom amonijevom citratu i vodi (4) P_2O_5 topiv samo u mineralnim kiselinama (5) P_2O_5 topiv u alkalnom amonijevom citratu (Petermann) (6) P_2O_5 topiv u 2% limunskoj kiselini</p>	<p>K_2O topiv u vodi</p>	<p>1 PK gnojivo koje ne sadrži Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat, aluminijev kalcijev fosfat, djelomično otopljeni sirovi fosfat i fini mljeveni sirovi fosfat mora biti deklarirano u skladu s topivostima (1), (2), ili (3) ili (6): – kada P_2O_5 topiv u vodi ne dostiže 2%, deklarira se samo topivost (2) ili (6); – kada je P_2O_5 topiv u vodi 2% ili više, deklarira se topivost (3) ili (6), a sadržaj P_2O_5 topivog u vodi mora se naznačiti [topivost (1)]. Sadržaj P_2O_5 topivog samo u mineralnim kiselinama je najviše 2%.</p> <p>Za ovo gnojivo uzorak za ispitivanje topivosti (2), (3) i (6) treba biti 1 g.</p> <p>2(a) PK gnojivo koje sadrži fini mljeveni sirovi fosfat ili djelomično otopljeni sirovi fosfat ne smije sadržavati Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat i aluminijev kalcijev fosfat. Deklarira se u skladu s topivostima (1), (3) i (4) Ovo gnojivo mora sadržavati: – najmanje 2% P_2O_5 topivog samo u mineralnim kiselinama [topivost (4)]; – najmanje 5% P_2O_5 topivog u i neutralnom amonijevom citratu i vodi [topivost (3)]; – najmanje 2,5% P_2O_5 topivog u vodi [topivost (1)]. Ovo gnojivo mora nositi oznaku »sadrži meki mljeveni sirovi fosfat« ili »sadrži djelomično otopljeni sirovi fosfat«.</p> <p>Za ovo gnojivo uzorak za ispitivanje topivosti (3) treba biti 3 g.</p> <p>2(b) PK gnojivo koje sadrži aluminijev kalcijev fosfat ne smije sadržavati Thomasovu trosku, kalcinirani fosfat, fini mljeveni sirovi fosfat i djelomično otopljeni sirovi fosfat. Deklarira se u skladu s topivosti (1).</p>	<p>(1) Kalijev oksid topiv u vodi (2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl (3) Može se navesti sadržaj klorida</p>
--	---------------------------------------	---	---

			<p>Ovo gnojivo mora sadržavati: – najmanje 5% P₂O₅ topivog u vodi [topivost (1)]. Ovo gnojivo mora nositi oznaku »sadrži aluminijev kalcijev fosfat«.</p> <p>3</p> <p>Kada PK gnojivo sadrži samo jedno od sljedećih fosfornih gnojiva: Thomasova troska, kalcinirani fosfat, aluminijev kalcijev fosfat, nakon oznake naziva gnojiva mora slijediti oznaka fosfatnog sastojka. Deklaracija topivosti P₂O₅ mora se navesti u skladu sa sljedećim topivostima: – za gnojiva na bazi Thomasove troske topivost (6); – za gnojiva na bazi kalciniranog fosfata: topivost (5).</p>	
--	--	--	---	--

C. Tekuća mineralna gnojiva

C.1. Tip: Jednostavna tekuća mineralna gnojiva

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPRA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJECIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTJEVI	OSTALI PODACI O OZNAČAVNJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
1	Otopina dušičnog gnojiva	Proizvod dobiven kemijski i otapanjem u vodi, u stabilnom obliku na atmosferskom tlaku, bez dodataka organskih hranjiva životinjskog ili biljnog podrijetla	15% N Dušik izražen kao ukupni dušik ili, ako postoji samo u jednom obliku, nitratni dušik ili amonijski dušik ili amidni dušik Najveći sadržaj biureta: Amidni dušik x 0,026		Ukupni dušik i svaki oblik koji iznosi 1% ili više, nitratni dušik, amonijski dušik i/ili amidni dušik Ako je sadržaj biureta manji od 0,2%, dodaje se oznaka »mali sadržaj biureta«
2	Otopina urea amonijevog nitrata	Proizvod dobiven kemijski i otapanjem u vodi, a sadrži amonijev nitrat i ureu	26% N Dušik izražen kao ukupni dušik pri čemu amidni dušik iznosi oko polovine ukupnog dušika		Ukupni dušik Nitratni dušik, amonijski dušik i amidni dušik Ako je sadržaj biureta manji od

			Najveći sadržaj biureta: 0,5%		0,2%, dodaje se oznaka »mali sadržaj biureta«
3	Otopina kalcijevog nitrata	Proizvod dobiven kemijski i otapanjem kalcijevog nitrata u vodi	8% N Dušik izražen kao nitratni dušik s najviše 1% amonijskog dušika Kalcij izražen kao CaO topiv u vodi	Nakon oznake naziva gnojiva unutar tipa može se naznačiti sljedeće: – za folijarnu primjenu – za proizvodnju hranjivih otopina – za natapanje gnojivom	Ukupni dušik Kalcijev oksid topiv u vodi za primjenu propisanu u stupcu 5 Neobavezno označavanje: – nitratni dušik – amonijski dušik
4	Otopina magnezijevog nitrata	Proizvod dobiven kemijski i otapanjem magnezijevog nitrata u vodi	6% N Dušik izražen kao nitratni dušik 9% MgO Magnezij izražen kao magnezijev oksid topiv u vodi Najmanji pH: 4		Nitratni dušik Magnezijev oksid topiv u vodi
5	Suspenzija kalcijevog nitrata	Proizvod dobiven suspenzijom kalcijevog nitrata u vodi	8% N Dušik izražen kao ukupni dušik ili nitratni i amonijski dušik Najveći sadržaj amonijskog dušika: 1% 14% CaO Kalcij izražen kao CaO topiv u vodi	Uz oznaku naziva gnojiva unutar tipa može se naznačiti: – za folijarnu primjenu – za proizvodnju otopina i suspenzija hranjiva – za natapanje gnojivom	Ukupni dušik Nitratni dušik Kalcijev oksid topiv u vodi za primjenu propisanu u stupcu 5
6	Otopina dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	Proizvod dobiven kemijski ili otapanjem u vodi urea formaldehida i dušičnog gnojiva s popisa A.1. ovoga Pravilnika, izuzev proizvoda 3(a), 3(b) i 5	18% N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 1/3 deklariranog ukupnog sadržaja dušika mora biti iz urea formaldehida Najveći sadržaj biureta: (amidni dušik + urea formaldehid) x 0,026		Ukupni dušik Za svaki oblik čiji sadržaj iznosi najmanje 1%. – nitratni dušik – amonijski dušik – amidni dušik Dušik iz urea formaldehida
7	Suspenzija	Proizvod dobiven	18% N		Ukupni dušik

	dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	kemijski ili suspenzijom u vodi urea formaldehida i dušičnog gnojiva s popisa A.1. ovoga Pravilnika, izuzev proizvoda 3(a), 3(b) i 5	Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 1/3 deklariranog sadržaja duška mora biti iz urea formaldehida, od čega najmanje 3/5 mora biti topivo u vrućoj vodi Najveći sadržaj biureta: (amidni dušik + urea formaldehid) x 0,026		Za svaki oblik čiji sadržaj iznosi najmanje 1%: – nitratni dušik – amonijski dušik – amidni dušik Dušik iz urea formaldehida Dušik iz urea formaldehida topiv u vrućoj vodi Dušik iz urea formaldehida topiv samo u hladnoj vodi
5	Suspenzija kalcijevog nitrata	Proizvod dobiven suspenzijom kalcijevog nitrata u vodi	8% N Dušik izražen kao ukupni dušik ili nitratni i amonijski dušik Najveći sadržaj amonijskog dušika: 1% 14% CaO Kalcij izražen kao CaO topiv u vodi	Uz oznaku naziva gnojiva unutar tipa može se naznačiti: – za folijarnu primjenu – za proizvodnju otopina i suspenzija hranjiva – za natapanje gnojivom	Ukupni dušik Nitratni dušik Kalcijev oksid topiv u vodi za primjenu propisanu u stupcu 5
6	Otopina dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	Proizvod dobiven kemijski ili otapanjem u vodi urea formaldehida i dušičnog gnojiva s popisa A.1. ovoga Pravilnika, izuzev proizvoda 3(a), 3(b) i 5	18% N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 1/3 deklariranog ukupnog sadržaja dušika mora biti iz urea formaldehida Najveći sadržaj biureta: (amidni dušik + urea formaldehid) x 0,026		Ukupni dušik Za svaki oblik čiji sadržaj iznosi najmanje 1%. – nitratni dušik – amonijski dušik – amidni dušik Dušik iz urea formaldehida
7	Suspenzija dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	Proizvod dobiven kemijski ili suspenzijom u vodi urea formaldehida i dušičnog gnojiva s popisa A.1. ovoga Pravilnika, izuzev proizvoda 3(a), 3(b) i 5	18% N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 1/3 deklariranog sadržaja duška mora biti iz urea formaldehida, od čega najmanje 3/5 mora biti topivo u vrućoj vodi Najveći sadržaj biureta: (amidni dušik + urea formaldehid) x 0,026		Ukupni dušik Za svaki oblik čiji sadržaj iznosi najmanje 1%: – nitratni dušik – amonijski dušik – amidni dušik Dušik iz urea formaldehida Dušik iz urea formaldehida topiv u vrućoj vodi Dušik iz urea formaldehida topiv

				samo u hladnoj vodi
--	--	--	--	---------------------

C.2. Tip: Složena tekuća mineralna gnojiva

C.2.1.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPa	OTOPINA NPK GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	PROIZVOD DOBIVEN KEMIJSKI I OTAPANJEM U VODI, U STABILNOM OBLIKU NA ATMOSFERSKOM TLAKU, BEZ DODATAKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 15% (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O); ZA SVAKO HRANJIVO: 2% N, 3% P ₂ O ₅ , 3% K ₂ O NAJMANJI SADRŽAJ BIURETA: AMIDNI DUŠIK x 0,026

OBlici, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4, 5 I 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA		
			OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik(2) Nitratni dušik(3) Amonijski dušik(4) Amidni dušik	P ₂ O ₅ topiv u vodi	K ₂ O topiv u vodi	(1) Ukupni dušik(2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati(3) Ako je sadržaj biureta manji od 0,2%, dodaje se oznaka »mali sadržaj biureta«	P ₂ O ₅ topiv u vodi	(1) Kalijev oksid topiv u vodi(2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl(3) Može se navesti sadržaj klorida

C.2.2.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPa	SUSPENZIJA NPK GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	PROIZVOD U TEKUĆEM OBLIKU ČIJA HRANJIVA POTJEČU OD TVARI IZ VODENE OTOPINE I VODENE SUSPENZIJE, BEZ DODATAKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 20% (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O); ZA SVAKO HRANJIVO: 3% N, 4% P ₂ O ₅ , 4%

		K_2O NAJMANJI SADRŽAJ BIURETA: AMIDNI DUŠIK x 0,026
--	--	---

OBLICI, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4, 5 I 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik(2) Nitratni dušik(3) Amonijski dušik(4) Amidni dušik	(1) P ₂ O ₅ topiv u vodi(2) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu(3) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu i vodi(4) P ₂ O ₅ topiv u 2% limunskoj kiselini	K ₂ O topiv u vodi	(1) Ukupni dušik(2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati(3) Ako je sadržaj biureta manji od 0,2%, dodaje se oznaka »mali sadržaj biureta«	Gnojivo ne smije sadržavati Thomasovu trosku, aluminijski kalcijev fosfat, kalcinirani fosfat, djelomično otopljeni sirovi fosfati i fini mljeveni sirovi fosfat(1) Kada P ₂ O ₅ topiv u vodi ne dostiže 2%, deklarira se topivost (2) ili (4), (2) Kada je P ₂ O ₅ topiv u vodi 2% ili više deklarira se topivost (3) ili (4) i sadržaj P ₂ O ₅ topivog u vodi	(1) Kalijev oksid topiv u vodi(2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl(3) može se navesti sadržaj klorida

C.2.3.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	OTOPINA NP GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	PROIZVOD DOBIVEN KEMIJSKI I OTAPANJEM U VODI, U STABILNOM OBLIKU NA ATMOSFERSKOM TLAKU, BEZ DODATKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (N + P ₂ O ₅); ZA SVAKO HRANJIVO: 3% N, 5% P ₂ O ₅ ; NAJMANJI SADRŽAJ BIURETA: AMIDNI DUŠIK x 0,026

OBLICI, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4 I 5	PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI
---	--

N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik (2) Nitratni dušik (3) Amonijski dušik (4) Amidni dušik	P ₂ O ₅ topiv u vodi		(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati (3) Ako je sadržaj biureta manji od 0,2% dodaje se oznaka »mali sadržaj biureta«	P ₂ O ₅ topiv u vodi	

C.2.4.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIP A	SUSPENZIJA NP GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	PROIZVOD U TEKUĆEM OBLIKU ČIJA HRANJIVA POTJEČU OD TVARI IZ VODENE OTOPINE I VODENE SUSPENZIJE, BEZ DODATAKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (N + P ₂ O ₅); ZA SVAKO HRANJIVO: 3% N, 5% P ₂ O ₅ ; NAJMANJI SADRŽAJ BIURETA: AMIDNI DUŠIK x 0,026

OBLICI, TOPIVOST I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4 I 5			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik (2) Nitratni dušik (3) Amonijski dušik (4) Amidni dušik	(1) P ₂ O ₅ topiv u vodi (2) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu i vodi (4) P ₂ O ₅ topiv u 2% limunskoj kiselini		(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati (3) Ako je sadržaj biureta manji od 0,2%, dodaje se oznaka »mali sadržaj biureta«	Gnojivo ne smije sadržavati Thomasovu trosku, aluminijev kalcijev fosfat, kalcinirani fosfat, djelomično otopljeni sirovi fosfat i fini mljeveni sirovi fosfat (1) Kada P ₂ O ₅ topiv u vodi ne dostiže 2% deklarira se samo topivost (2) ili (4) (2) Kada je P ₂ O ₅ topiv u vodi 2% ili više deklarira se topivost (3) ili (4) i sadržaj P ₂ O ₅ topivog u vodi	

C.2.5.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIP	OTOPINA NK GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	PROIZVOD DOBIVEN KEMIJSKI I OTAPANJEM U VODI U STABILNOM OBLIKU NA ATMOSFERSKOM TLAKU, BEZ DODATKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 15% (N + K ₂ O); ZA SVAKO HRANJIVO: 3% N, 5% K ₂ O; NAJMANJI SADRŽAJ BIURETA: AMIDNI DUŠIK x 0,026

OBLICI, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4 I 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik (2) Nitratni dušik (3) Amonijski dušik (4) Amidni dušik		K ₂ O topiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati (3) Ako je sadržaj biureta manji od 0,2%, dodaje se oznaka »mali sadržaj biureta«		(1) Kalijev oksid topiv u vodi (2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl (3) Može se navesti sadržaj klorida

C.2.6.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIP	SUSPENZIJA NK GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	PROIZVOD U TEKUĆEM OBLIKU ČIJA HRANJIVA POTJEČU OD TVARI IZ VODENE OTOPINE I VODENE SUSPENZIJE, BEZ DODATKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (N + K ₂ O); ZA SVAKO HRANJIVO: 3% N, 5% K ₂ O; NAJMANJI SADRŽAJ BIURETA: AMIDNI DUŠIK x 0,026

OBLICI, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 4 I 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6

(1) Ukupni dušik (2) Nitratni dušik (3) Amonijski dušik (4) Amidni dušik		K ₂ O topiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika od (2) do (4) iznosi 1% (m/m) ili više mora se deklarirati (3) Ako je sadržaj biureta manji od 0,2%, dodaje se oznaka »mali sadržaj biureta«		(1) Kalijev oksid topiv u vodi (2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl (3) Može se navesti sadržaj klorida
---	--	-------------------------------	--	--	--

C.2.7.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	OTOPINA PK GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	PROIZVOD DOBIVEN KEMIJSKI I OTAPANJEM U VODI, BEZ DODATAKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (P ₂ O ₅ + K ₂ O); ZA SVAKO HRANJIVO: 5% P ₂ O ₅ , 5% K ₂ O.

OBlici, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 5 I 6			PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA		
			OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
	P ₂ O ₅ topiv u vodi	K ₂ O topiv u vodi		P ₂ O ₅ topiv u vodi	(1) Kalijev oksid topiv u vodi (2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl (3) Može se navesti sadržaj klorida

C.2.8.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	SUSPENZIJA PK GNOJIVA S NAZNAKOM FORMULACIJE
	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE	PROIZVOD U TEKUĆEM OBLIKU ČIJA HRANJIVA POTJEČU OD TVARI IZ VODENE OTOPINA I VEDENE SUSPENZIJE, BEZ DODATKA ORGANSKIH HRANJIVA ŽIVOTINJSKOG ILI BILJNOG PODRIJETLA
	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)	UKUPNO: 18% (P ₂ O ₅ + K ₂ O); ZA SVAKO HRANJIVO: 5% P ₂ O ₅ , 5% K ₂ O

OBlici, TOPIVOSTI I SADRŽAJ HRANJIVA KOJI TREBAJU BITI DEKLARIRANI KAKO JE PROPISANO U STUPCIMA 5 I 6	PODACI ZA IDENTIFIKACIJU GNOJIVA
---	----------------------------------

			OSTALI ZAHTJEVI		
N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	2	3	4	5	6
	(1) P ₂ O ₅ topiv u vodi (2) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P ₂ O ₅ topiv u neutralnom amonijevom citratu i vodi (4) P ₂ O ₅ topiv u 2% limunskoj kiselini	K ₂ O topiv u vodi		Gnojivo ne smije sadržavati Thomasovu trosku, aluminijev kalcijev fosfat, kalcinirani fosfat, djelomično otopljeni sirovi fosfat i fini mljeveni sirovi fosfat (1) Kada P ₂ O ₅ topiv u vodi ne dostiže 2%, deklarira se topivost (2) ili (4) (2) Kada P ₂ O ₅ topiv u vodi iznosi 2% ili više deklarira se topivost (3) ili (4) i sadržaj P ₂ O ₅ topivog u vodi	(1) Kalijev oksid topiv u vodi (2) Oznaka »mali sadržaj klorida« veže se uz najveći sadržaj od 2% Cl (3) Može se navesti sadržaj klorida

D. Tip: Mineralna gnojiva sa sekundarnim hranjivima

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIP A	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJCIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK) PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTJEVI	OSTALI PODACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
1	Kalcijev sulfat	Proizvod prirodnog ili industrijskog porijekla koji sadrži kalcijev sulfat na raznim stupnjevima hidracije	25% CaO 35% SO ₃ Kalcij i sumpor izraženi kao ukupni CaO + SO ₃ Veličina čestica: – najmanje 80% prolazi kroz sito veličine očica 2 mm – najmanje 99% prolazi kroz sito veličine očica 10 mm	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Ukupni sumpor (VI) oksid Neobavezno navođenje sadržaja ukupnog CaO
2	Otopina kalcijevog klorida	Otopina kalcijevog klorida industrijskog porijekla	12% CaO Kalcij izražen kao CaO topiv u vodi		Kalcijev oksid topiv u vodi
3	Elementarni sumpor	Razmjerno rafinirani prirodni ili industrijski proizvod	98% S (245%: SO ₃) Sumpor izražen kao ukupni SO ₃		Ukupni sumpor (VI) oksid

4	Kiserit	Proizvod mineralnog porijekla koji sadrži magnezijev sulfat monohidrat kao osnovni sastojak	24% MgO 45% SO ₃ Magnezij i sumpor izraženi kao magnezijev oksid i sumpor (VI) oksid topivi u vodi	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Magnezijev oksid topiv u vodi Neobavezno navođenje sumpor (VI) oksida topivog u vodi
5	Magnezijev sulfat	Proizvod koji sadrži magnezijev sulfat heptahidrat kao osnovni sastojak	15% MgO 28% SO ₃ Magnezij i sumpor izraženi kao magnezijev oksid i sumpor (VI) oksid topivi u vodi	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Magnezijev oksid topiv u vodi Neobavezno navođenje sumpor (VI) oksida topivog u vodi
5.1.	Otopina magnezijevog sulfata	Proizvod dobiven otapanjem magnezijevog sulfata industrijskog podrijetla u vodi	5% MgO 10% SO ₃ Magnezij i sumpor izraženi kao magnezijev oksid i sumpor (VI) oksid topivi u vodi	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Magnezijev oksid topiv u vodi Neobavezno navođenje sumpor (VI) oksida topivog u vodi
5.2.	Magnezijev hidroksid	Proizvod dobiven kemijskim putem koji sadrži magnezijev hidroksid kao osnovni sastojak	60% MgO Veličina čestica: najmanje 99% prolazi kroz sito veličine očica 0,063 mm		Ukupni magnezijev oksid
5.3.	Suspenzija magnezijevog hidroksida	Proizvod dobiven suspenzijom magnezijevog hidroksida (5.2.)	24% MgO		Ukupni magnezijev oksid
6	Otopina magnezijevog klorida	Proizvod dobiven otapanjem magnezijevog klorida industrijskog porijekla	13% MgO Magnezij izražen kao magnezijev oksid Najveći sadržaj kalcija: 3% CaO		Magnezijev oksid topiv u vodi

E. Tip: Mineralna gnojiva s mikrohranjivima

Objašnjenje: Sljedeće se bilješke primjenjuju na Dodatak I. E. ovoga Pravilnika.

Bilješka 1: Helatni agens može se označiti inicijalima kako je navedeno u E.3.

Bilješka 2: Ako nakon otapanja u vodi proizvod ne ostavi kruti talog može se opisati riječima »za otapanje«.

Bilješka 3: Kada je mikrohranjivo prisutno u helatnom obliku navodi se pH područje koje jamči prihvatljivu stabilnost helatnog udjela.

E.1. Tip: Mineralna gnojiva koja sadrže samo jedno mikrohranjivo

E.1.1. Bor

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJCIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA(MASENI POSTOTAK)PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTEJEVI	OSTALI PODACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBlici I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
1(a)	Borna kiselina	Proizvod dobiven djelovanjem kiseline na borat	14% B topivog u vodi	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Bor topiv u vodi
1(b)	Natrijev borat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži natrijev borat kao osnovni sastojak	10% B topivog u vodi	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Bor topiv u vodi
1(c)	Kalcijev borat	Proizvod dobiven iz kolemanita ili pandermita koji sadrži kalcijev borat kao osnovni sastojak	7% ukupnog B Veličina čestica: najmanje 98% prolazi kroz sito veličine očica 0,063 mm	Može se dodati uobičajeno trgovačko ime	Ukupni bor
1(d)	Bor etanol amin	Proizvod dobiven reakcijom borne kiseline s etanol aminom	8% B topivog u vodi		Bor topiv u vodi
1(e)	Otopina bornog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem borne kiseline i/ili natrijevog borata i/ili bor etanol amina	2% B topivog u vodi	Oznaka mora uključivati nazive sastojaka gnojiva	Bor topiv u vodi
1(f)	Suspenzija bornog gnojiva	Proizvod dobiven suspenzijom borne kiseline i/ili natrijevog borata i/ili bor etanol amina u vodi	2% B topivog u vodi	Oznaka mora uključivati nazive sastojaka gnojiva	Bor topiv u vodi

E.1.2. Kobalt

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJCIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK)PODACI O PRIKAZU	OSTALI PODACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBlici I TOPIVOSTI HRANJIVA
-----	------------------------------------	---	--	-----------------------------------	--

			HRANJIVA OSTALI ZAHTJEVI		OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
2(a)	Kobaltna sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralnu sol kobalta kao osnovni sastojak	19% Co topivog u vodi	Mora se označiti naziv mineralnog aniona	Kobalt topiv u vodi
2(b)	Kobaltni helat	Proizvod topiv u vodi, dobiven kemijskim spajanjem kobalta i helatnog agensa	2% Co topivog u vodi, od čega je najmanje 8/10 navedene vrijednosti helatizirano	Naziv helatnog agensa	Kobalt topiv u vodi Helatizirani kobalt
2(c)	Otopina kobalnog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem kobaltne soli i/ili kobaltnih helata u vodi	2% Co topivog u vodi	Mora se označiti: (1) naziv(e) mineralnog/ih aniona (2) naziv prisutnog helatnog agensa	Kobalt topiv u vodi Helatizirani kobalt ako je prisutan

E.1.3. Bakar

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJCIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA(MASENI POSTOTAK)PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTJEVI	OSTALI POACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
3(a)	Bakrena sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralnu sol bakra kao osnovni sastojak	20% Cu topivog u vodi	Mora se označiti naziv mineralnog aniona	Bakar topiv u vodi
3(b)	Bakrov oksid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži bakrov oksid kao osnovni sastojak	70% ukupnog Cu Veličina čestica: najmanje 98% prolazi kroz sito veličine očica 0,063 mm		Ukupni bakar
3(c)	Bakrov hidroksid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži bakrov hidroksid kao osnovni sastojak	45% ukupnog Cu Veličina čestica: najmanje 98% prolazi kroz sito veličine očica 0,063 mm		Ukupni bakar
3(d)	Bakreni	Proizvod topiv u	9% Cu topivog u	Naziv	Bakar topiv u vodi

	helat	vodi dobiven kemijskim spajanjem bakra s helatnim agensom	vodi, od čega je najmanje 8/10 helatizirano	helatiziranog agensa	Helatizirani bakar
3(e)	Gnojivo bazirano na bakru	Proizvod dobiven miješanjem bakrene soli i/ili bakrovog oksida i/ili bakrovog hidroksida i/ili jednim od bakrenih helata i, po potrebi, punilom koje nije hranjivo niti toksično	5% ukupnog Cu	Mora se označiti: (1) naziv(e) bakrovih sastojaka (2) naziv prisutnog helatnog agensa	Ukupni bakar Bakar topiv u vodi ako predstavlja najmanje 1/4 ukupnog bakra Helatizirani bakar, ako je prisutan
3(f)	Otopina bakrenog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem bakrene soli i/ili jednim od bakrenih helata u vodi	3% Cu topivog u vodi	Mora se označiti: (1) naziv mineralnog aniona (2) naziv prisutnog helatnog agensa	Bakar topiv u vodi Helatizirani bakar, ako je prisutan
3(g)	Bakrov oksiklorid	Proizvod dobiven kemijskim putem čiji je glavni sastojak bakrov oksiklorid $[Cu_2Cl(OH)_3]$	50% ukupnog Cu Veličina čestica: najmanje 98% prolazi kroz sito veličine očica 0,063 mm		Ukupni bakar
3(h)	Suspenzija bakrovog oksiklorida	Proizvod dobiven suspenzijom bakrovog oksiklorida	17% ukupnog Cu		Ukupni bakar

E.1.4. Željezo

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJCIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA (MASENI POSTOTAK) PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTJEVI	OSTALI PODACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
4(a)	Željezna sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralnu željeznu sol kao osnovni sastojak	12% Fe topivog u vodi	Mora se označiti naziv mineralnog aniona	Željezo topivo u vodi
4(b)	Željezni helat	Proizvod topiv u vodi, dobiven	5% Fe topivog u vodi, od čega je najmanje	Naziv helatnog agensa	– Željezo topivo u vodi

		kemijskim spajanjem željeza s helatnim agensima navedenim u popisu Dodatka I poglavlja E.3. ovoga Pravilnika	80% helatizirano		– Helatizirani udio (HRN EN 13366) – Helatizirano željezo (Fe) za svaki pojedini helatizirani agens koji prelazi 2% (EN 13368 dio 1. i 2.)
4(c)	Otopina željezovog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem željezne soli i/ili jednog od željeznih helata u vodi	2% Fe topivog u vodi	Mora se označiti:(1) naziv mineralnog aniona(2) naziv prisutnog helatnog agensa	Željezo topivo u vodi Helatizirano željezo, ako je prisutno

E.1.5. Mangan

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TUPA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJECIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA(MASENI POSTOTAK)PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTJEVI	OSTALI PODACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
5(a)	Manganova sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralnu manganovu sol (Mn II) kao osnovni sastojak	17% Mn topivog u vodi	Mora se označiti naziv mineralnog aniona	Mangan topiv u vodi
5(b)	Manganov helat	Proizvod topiv u vodi dobiven kemijskim spajanjem mangana s helatnim agensom	5% Mn topivog u vodi, od čega je najmanje 8/10 helatizirano	Naziv helatiziranog agensa	Mangan topiv u vodi Helatizirani mangan (Mn)
5(c)	Manganov oksid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži manganov oksid kao osnovni sastojak	40% ukupnog Mn Veličina čestica: najmanje 80% prolazi kroz sito veličine očica 0,063 mm		Ukupni mangan
5(d)	Gnojivo bazirano na manganu	Proizvod dobiven miješanjem manganove soli i manganovog oksida	17% ukupnog Mn	Mora se označiti naziv manganovih sastojaka	Ukupni mangan Mangan topiv u vodi ako predstavlja najmanje 1/4 ukupnog mangana

5(e)	Otopina manganovog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem manganove soli i/ili jednog od manganovih helata u vodi	3% Mn topivog u vodi	Mora se označiti:(1) naziv mineralnog aniona (2) naziv prisutnog helatnog agensa	Mangan topiv u vodi Helatizirani mangan, ako je prisutan
------	----------------------------	--	----------------------	---	---

E.1.6. Molibden

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPRA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJECIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA(MASENI POSTOTAK)PODACI O PRIKAZU HRANJIVA OSTALI ZAHTEJEVI	OSTALI PODACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
6(a)	Natrijev molibdat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži natrijev molibdat kao osnovni sastojak	35% Mo topivog u vodi		Molibden topiv u vodi
6(b)	Amonijev molibdat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev molibdat kao osnovni sastojak	50% Mo topivog u vodi		Molibden topiv u vodi
6(c)	Gnojivo bazirano na molibdenu	Proizvod dobiven miješanjem natrijevog i amonijevog molibdata	35% Mo topivog u vodi	Mora se označiti naziv sastojaka gnojiva	Molibden topiv u vodi
6(d)	Otopina molibdenovog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem natrijevog molibdata i/ili amonijevog molibdata u vodi	3% Mo topivog u vodi	Mora se označiti naziv sastojaka gnojiva	Molibden topiv u vodi

E.1.7. Cink

BR.	NAZIV GNOJIVA UNUTAR TIPRA	PODACI O NAČINU PROIZVODNJE I OSNOVNIM SASTOJECIMA	NAJMANJI SADRŽAJ HRANJIVA(MASENI POSTOTAK)PODACI O PRIKAZU HRANJIVA	OSTALI PODACI O OZNAČAVANJU	SADRŽAJ DEKLARIRANOG HRANJIVA OBLICI I TOPIVOSTI HRANJIVA
-----	----------------------------	--	---	-----------------------------	---

			OSTALI ZAHTJEVI		OSTALI KRITERIJI
1	2	3	4	5	6
7(a)	Cinkova sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralnu cinkovu sol kao osnovni sastojak	15% Zn topivog u vodi	Mora se označiti naziv mineralnog aniona	Cink topiv u vodi
7(b)	Cinkov helat	Proizvod topiv u vodi, dobiven kemijskim spajanjem cinka s helatnim agensom	5% Zn topivog u vodi, od čega je najmanje 8/10 helatizirano	Naziv helatizirani agens	Cink topiv u vodi Helatizirani cink
7(c)	Cinkov oksid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži cinkov oksid kao osnovni sastojak	70% ukupnog Zn Veličina čestica: najmanje 80% prolazi kroz sito veličine očica 0,063 mm		Ukupni cink
7(d)	Gnojivo bazirano na cinku	Proizvod dobiven miješanjem cinkove soli i cinkovog oksida	30% ukupnog Zn	Mora se označiti naziv sastojaka gnojiva	Ukupni cink Cink topiv u vodi ako predstavlja najmanje 1/4 ukupnog cinka
7(e)	Otopina cinkovog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem cinkove soli i/ili jednog od cinkovih helata u vodi	3% Zn topivog u vodi	Mora se označiti: (1) naziv mineralnog aniona (2) naziv prisutnog helatnog agensa	Cink topiv u vodi Helatizirani cink, ako je prisutan

E.2. Tip: Mineralna gnojiva s više mikrohranjiva

E.2.1. Krute ili tekuće smjese mikrohranjiva

ZA MIKROHRANJIVO	NAJMANJI SADRŽAJ MIKROHRANJIVA U MASENOM POSTOTKU KADA JE HRANJIVO PRISUTNO:	
	ISKLUČIVO U MINERALNOM OBLIKU	U HELATIZIRANOM ILI KOMPLEKSIRANOM OBLIKU
Bor (B)	0,2	0,2
Kobalt (Co)	0,02	0,02
Bakar (Cu)	0,5	0,1
Željezo (Fe)	2,0	0,3
Mangan (Mn)	0,5	0,1
Molibden (Mo)	0,02	-
Cink (Zn)	0,5	0,1

Najmanji ukupni sadržaj mikrohranjiva u krutoj smjesi je 5% (m/m).

Najmanji ukupni sadržaj mikrohranjiva u tekućoj smjesi je 2% (m/m).

E.2.2. Gnojiva koja sadrže primarna i/ili sekundarna hranjiva s mikrohranjivima

NAJMANJI SADRŽAJ MIKROHRANJIVA U GNOJIVIMA S PRIMARNIM I/ILI SEKUNDARNIM HRANJIVIMA IZRAŽEN U MASENOM POSTOTKU AKO SE PRIMJENJUJE:			
	ZA LJETINU I ZELENE POVRŠINE	ZA HORTIKULTURU	ZA FOLIJARNU PRIMJENU
Bor (B)	0,01	0,01	0,01
Kobalt (Co)	0,002	-	0,002
Bakar (Cu)	0,01	0,002	0,002
Željezo (Fe)	0,5	0,02	0,02
Mangan (Mn)	0,1	0,01	0,01
Molibden (Mo)	0,001	0,001	0,001
Cink (Zn)	0,01	0,002	0,002

E.3. Popis odobrenih organskih helatnih agensa za mikrohranjiva

NATRIJEVE, KALIJEVE ILI AMONIJEVE SOLI NAVEDENIH KISELINA:		
Etilendiamintetraoctena kiselina	EDTA	$C_{10}H_{16}O_8N_2$
Dietilentriaminpentaoctena kiselina	DTPA	$C_{14}H_{23}O_{10}N_3$
[o,o]: etilendiamin-di (o-hidroksifenil octena) kiselina	EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
[o,p]: etilendiamin-N-(o-hidroksifenil octena) kiselina-N'-(p-hidroksifenil octena) kiselina	EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
2-hidroksietiletilendiamintriocena kiselina	HEEDTA	$C_{10}H_{18}O_7N_2$
[o,o]: etilendiamin-di (o-hidroksi-o-metilfenil octena) kiselina	EDDHMA	$C_{10}H_{18}O_7N_2$
[o,p]: etilendiamin-di (o-hidroksi-p-metilfenil octena) kiselina	EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
[p,o]: etilendiamin-di (p-hidroksi-o-metilfenil octena) kiselina	EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
Sulfofenil octena kiselina i produkti kondenzacije	EDDHSA	$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2 + n*(C_{12}H_{14}O_8N_2S)$
[2,4]: etilendiamin di-(2-hidroksi-4-karboksifenil octena) kiselina	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$
[2,5]: etilendiamin di-(2-karboksi-5-hidroksifenil octena) kiselina	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$
[5,2]: etilendiamin di-(5-karboksi-2-hidroksifenil octena) kiselina	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$

F. Popis posebnih tipova gnojiva

JEDNOSTAVNA MINERALNA GNOJIVA	KRUTA GNOJIVA	Jednostavna mineralna dušična gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
----------------------------------	------------------	---

		Jednostavna mineralna fosforna gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
		Jednostavna mineralna kalijeva gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
	TEKUĆA GNOJIVA	Jednostavna tekuća mineralna gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
SLOŽENA MINERALNA GNOJIVA	KRUTA GNOJIVA	Složena mineralna NPK gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
		Složena mineralna NP gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
		Složena mineralna NK gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
		Složena mineralna PK gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
SLOŽENA MINERALNA GNOJIVA	TEKUĆA GNOJIVA	Složena tekuća mineralna NPK gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
		Složena tekuća mineralna NP gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
		Složena tekuća mineralna NK gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima
		Složena tekuća mineralna PK gnojiva sa sekundarnim hranjivima i/ili mikrohranjivima

DODATAK II.

DOZVOLJENA ODSUPANJA

Odstupanja navedena u ovom Dodatku su negativne vrijednosti izražene u masenom postotku. Dozvoljena odstupanja u odnosu na navedeni sadržaj hranjiva u raznim tipovima gnojiva su sljedeća:

1. Apsolutna vrijednost jednostavnih mineralnih gnojiva s makrohranjivima u masenom postotku izražena kao N, P₂O₅, K₂O, MgO, Cl (Tablice 1.1., 1.2., 1.3.)

Tablica 1.1.: DUŠIČNA GNOJIVA

DUŠIČNA GNOJIVA	
Kalcijev nitrat	0,4
Kalcijev magnezijev nitrat	0,4
Natrijev nitrat	0,4
Čilska salitra	0,4
Kalcijev cijanamid	1,0
Dušični kalcijev cijanamid	1,0

Amonijev sulfat	0,3
Amonijev nitrat ili kalcijev amonijev nitrat:	
Do i uključujući 32%	0,5
Preko 32%	0,5
Amonijev sulfat – nitrat	0,5
Magnezijev sulfonitrat	0,5
Magnezijev amonijev nitrat	0,5
Urea	0,5
Suspenzija kalcijevog nitrata	0,5
Otopina dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	0,5
Suspenzija dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	0,5
Urea amonijev sulfat	0,5
Otopina dušičnog gnojiva	0,6
Otopina urea amonijevog nitrata	0,6

Tablica 1.2.: FOSFORNA GNOJIVA

FOSFORNA GNOJIVA		
Topivost P ₂ O ₅ u	Broj gnojiva u Dodatku I.	
Mineralnoj kiselini	(3, 6, 7)	0,5
Limunskoj kiselini	(1)	0,5
Mravljoj kiselini	(7)	0,5
Neutralnom amonijevom citratu	(2a, 2b, 2c)	0,5
Alkalnom amonijevom citratu	(4, 5, 6)	0,5
Vodi	(2a, 2b, 3)	0,5
Vodi	(2c)	1,0

Tablica 1.3.: KALIJEVA GNOJIVA I OSTALI SASTOJCI

KALIJEVA GNOJIVA	
Kainit	(K ₂ O + MgO) 1,5
Obogaćeni kainit	1,0
Kalijev klorid	

Do i uključujući 55%	1,0
Preko 55%	0,5
Kalijev klorid koji sadrži magnezijevu sol	(K ₂ O + MgO) 1,5
Kalijev sulfat	0,5
Kalijev sulfat koji sadrži magnezijevu sol	(K ₂ O + MgO) 1,5
OSTALI SASTOJCI	
Klorid	0,2

2. Složena mineralna gnojiva s makrohranjivima (Tablica 2.)

Tablica 2.

HRANJIVA	
N	0,5
P ₂ O ₅	0,5
K ₂ O	1,0
UKUPNO NEGATIVNO ODSUPANJE OD NAVEDENIH VRIJEDNOSTI	
Gnojiva koja se sastoje od dva hranjiva	1,0
Gnojiva koja se sastoje od tri hranjiva	1,5

Dozvoljena odstupanja u odnosu na deklarirani sadržaj raznih oblika dušika ili navedene topivosti fosfor (V) oksida predstavljaju jednu desetinu ukupnog sadržaja određenog hranjiva od najviše 2% (m/m), pod uvjetom da ukupni sadržaj hranjiva ostane u granicama navedenim u Dodatku I. ovoga Pravilnika i ne prelazi gore navedena odstupanja.

3. Sekundarna hranjiva u gnojivima

Dozvoljena odstupanja u odnosu na deklarirane sadržaje kalcija, magnezija, natrija i sumpora predstavljaju jednu četvrtinu deklariranih sadržaja ovih hranjiva i to najviše do 0,9% u apsolutnoj vrijednosti za CaO, MgO, Na₂O i SO₃, tj. 0,64 za Ca, 0,55 za Mg, 0,67 za Na i 0,36 za S.

4. Mikrohranjiva u gnojivima

Dozvoljena odstupanja u odnosu na deklarirane sadržaje hranjiva su:

- 0,4% u apsolutnoj vrijednosti za sadržaje veće od 2%
- jedna petina deklarirane vrijednosti za sadržaje manje od 2%.

Dozvoljena odstupanja u odnosu na granulometrijski sastav i sadržaj vlage u gnojivima prikazana su u Tablici 3.

Tablica 3. GRANULOMETRIJSKI SASTAV I SADRŽAJ VLAGE

	GRANULOMETRIJSKI SASTAV % (m/m)	SADRŽAJ VLAGE % (m/m)
KAN granulirani	Granule 2 – 5 mm	Najmanje 95 Najviše 0,5
KAN prilirani	Granule 1 – 5 mm	Najmanje 95 Najviše 0,5
AN granulirani	Granule 2 – 5 mm	Najmanje 95 Najviše 0,5
AN prilirani	Granule 1 – 5 mm	Najmanje 95 Najviše 0,5
UREA	Granule 0,5 – 3 mm	Najmanje 96 Najviše 0,5
NPK, NP, PK i NK gnojiva	Granule 2 – 5 mm	Najmanje 94 Najviše 2,0
MAP praškasti	Granule 0,2 – 3 mm	Najmanje 80 Najviše 7,0

DODATAK III.

TEHNIČKE ODREDBE ZA AMONIJSKO NITRATNA GNOJIVA S VISOKIM SADRŽAJEM DUŠIKA

1. OSOBINE I OGRANIČENJA ZA JEDNOSTAVNA AMONIJSKO NITRATNA GNOJIVA S VISOKIM SADRŽAJEM DUŠIKA

1.1. POROZNOST (ZADRŽAVANJE ULJA)

Zadržavanje ulja u gnojivu koje najprije mora proći dva termička ciklusa na temperaturi između 25 i 50°C te biti u skladu s odredbama Poglavlja 3. točke 2. Dodatka III. ovoga Pravilnika ne smije biti veće od 4% (m/m).

1.2. ZAPALJIVI SASTOJCI

Maseni postotak zapaljivih tvari izraženih kao ugljik ne smije biti veći od 0,2% za gnojiva koja sadrže najmanje 31,5% (m/m) dušika i ne smije prelaziti 0,4% za gnojiva koja sadrže od 28% do 31,5% (m/m) dušika.

1.3. pH

Otopina 10 g gnojiva u 100 ml vode mora imati pH najmanje 4.5.

1.4. ANALIZA VELIČINE ČESTICA

Najviše 5% mase gnojiva prolazi kroz sito veličine očica od 1 mm i najviše do 3% mase kroz sito veličine očica 0,5 mm.

1.5. KLOR

Najveći utvrđeni sadržaj klora je 0,02% (m/m).

1.6. TEŠKI METALI

Teški metali ne smiju se dodavati namjerno, a eventualni tragovi koji prate postupak proizvodnje ne smiju prelaziti ograničenja.

Sadržaj bakra ne smije biti veći od 10 mg/kg.

Za druge teške metale ograničenja nisu utvrđena.

2. OPIS ISPITIVANJA OTPORNOSTI NA DETONACIJU KOJA SE ODNOSI NA AMONIJSKO NITRATNA GNOJIVA S VISOKIM SADRŽAJEM DUŠIKA

Ispitivanje se mora provesti na reprezentativnom uzorku gnojiva. Prije ispitivanja otpornosti na detonaciju ukupna masa uzorka mora se podvrći termičkom ciklusu pet puta u skladu s odredbama Poglavlja 3. točke 3. Dodatka III. ovoga Pravilnika.

Gnojivo se mora podvrći ispitivanju otpornosti na detonaciju u vodoravnoj čeličnoj cijevi pod sljedećim uvjetima:

- bešavna čelična cijev,
- dužina cijevi: najmanje 1 000 mm,
- nominalni vanjski promjer: najmanje 114 mm,
- nominalna debljina stijenke: najmanje 5 mm,
- pojačalo detonacije: odabrano pojačalo mora biti takve vrste i mase da poveća tlak detonacije koji se primjenjuje na uzorak kako bi utvrdio njegovu osjetljivost na prenošenje detonacije,
- temperatura ispitivanja: 15 – 25 °C,
- ispitni olovni cilindri za otkrivanje detonacije: promjera 50 mm i visine 100 mm
- postavljeni vodoravno na razmacima od 150 mm pridržavajući cijev. Ispitivanje se mora provesti dva puta. Ispitivanje se smatra završeno ako je u oba ispitivanja jedan ili više podupirajućih olovnih cilindara oštećeno manje od 5%.

3. METODE KONTROLE PREMA OGRANIČENJIMA NAVEDENIM U POGLAVLJU III.1. I III. 2. OVOGA PRAVILNIKA

Metoda 1.

METODE PRIMJENE TERMIČKIH CIKLUSA

1. PREDMET I PODRUČJE PRIMJENE

Ovom Metodom određuju se postupci za primjenu termičkih ciklusa prije izvođenja ispitivanja zadržavanja ulja kod jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim sadržajem dušika te ispitivanja otpornosti na detonaciju za oba, jednostavna i složena amonijsko nitratna gnojiva s visokim sadržajem dušika.

Metode zatvorenih termičkih ciklusa opisane u ovom poglavlju u dovoljnoj mjeri predstavljaju uvjete koji se moraju uzeti u obzir unutar područja primjene Poglavlja 2. i 4. Dodatka III. Ovoga Pravilnika. Međutim, ove metode ne moraju nužno predstavljati sve uvjete do kojih dolazi tijekom prijevoza i skladištenja.

2. TERMIČKI CIKLUSI KOJI SE ODNOSI NA DODATAK III.1. OVOGA PRAVILNIKA

2.1. PODRUČJE PRIMJENE

Ovaj postupak se odnosi na termičke cikluse prije određivanja zadržavanja ulja u gnojivu.

2.2. NAČELO I DEFINICIJA

U Erlenmayerovoj tikvici zagrijati uzorak od sobne temperature do 50 °C i održavati ga na toj temperaturi dva sata (stabilizirati na 50 °C). Zatim ohladiti uzorak do temperature od 25 °C i održavati ga na toj temperaturi dva sata (stabilizirati na 25 °C). Kombinacija uzastopnih zagrijavanja na 50 °C i 25 °C čini jedan termički ciklus. Nakon provođenja dva termička ciklusa ispitni uzorak držati na temperaturi od 20 ± 3 °C za određivanje vrijednosti zadržavanja ulja.

2.3. OPREMA

Uobičajena laboratorijska oprema, kao:

- vodene kupelji namještene na 25 (± 1) i 50 (± 1) °C,
- Erlenmeyerove tikvice volumena 150 ml.

2.4. POSTUPAK

Staviti svaki ispitni uzorak od 70 (± 5) grama u Erlenmeyerovu tikvicu i začepiti.

Svaka dva sata premještati tikvice iz kupelji od 50 °C u kupelj na 25 °C i obrnuto.

Temperaturu vode u kupeljima održavati konstantnom uz stalno miješanje kako bi se osigurala razina vode iznad razine uzorka. Zatvarač tikvice zaštititi od kondenzacije pomoću spužvastoga gumenog čepa.

3. TERMIČKI CIKLUSI KOJI SE UPOTREBLJAVAJU ZA DODATAK III.2. OVOGA PRAVILNIKA

3.1. PODRUČJE PRIMJENE

Ovaj postupak se odnosi na termičke cikluse prije provođenja ispitivanja detonacije.

3.2. NAČELO I DEFINICIJA

U nepropusnoj kutiji zagrijati uzorak sa sobne temperature na 50 °C i održavati ga na toj temperaturi jedan sat (stabilizirati na 50 °C). Zatim ohladiti uzorak na temperaturu od 25 °C i održavati ga na toj temperaturi jedan sat (stabilizirati na 25 °C). Kombinacija uzastopnih zagrijavanja na 50 °C i 25 °C čini jedan termički ciklus. Nakon podvrgavanja zadanom broju termičkih ciklusa ispitni uzorak držati na temperaturi od 20 ± 3 °C do provođenja ispitivanja otpornosti na detonaciju.

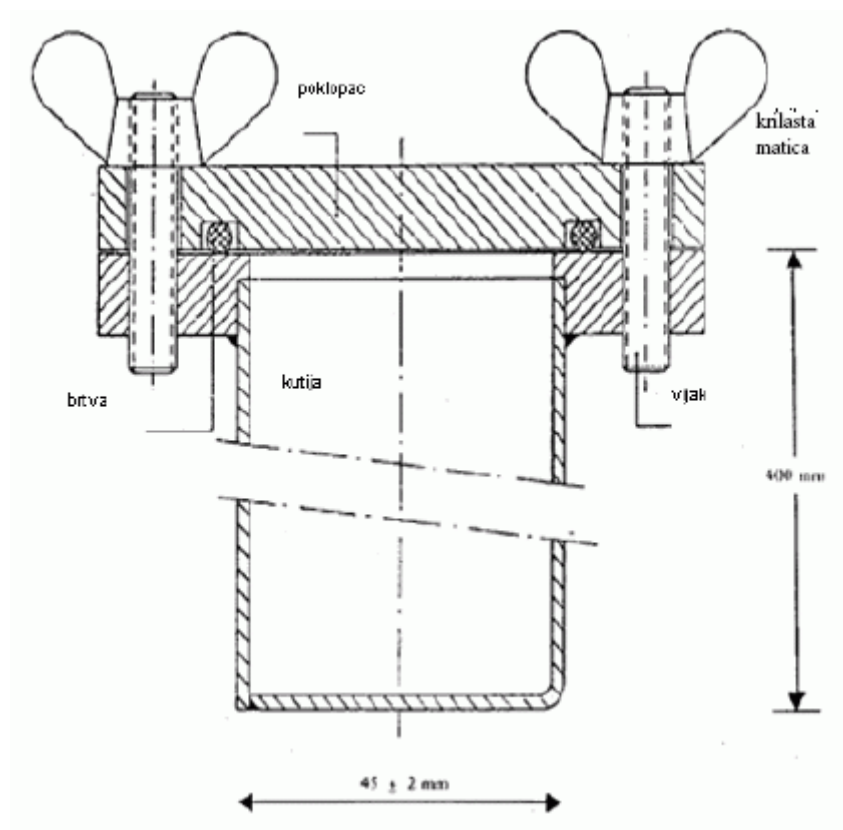
3.3. OPREMA

- Vodena kupelj termostatirana u temperaturnom području od 20 do 51 °C s najmanjom brzinom zagrijavanja i hlađenja od 10 °C/h ili dvije vodene kupelji od kojih je jedna postavljena na temperaturu od 20 °C, a druga na 51 °C. Vodu u kupeljima konstantno miješati; volumen kupelji mora biti dovoljno širok kako bi se osigurala dovoljna cirkulacija vode.
- Nepropusna kutija od nehrđajućeg čelika u čijem se središtu nalazi termoelement. Vanjska širina kutije je 45 (± 2) mm, a debljina stijenke 1,5 mm (Slika 1.). Odbrati visinu i duljinu kutije koja odgovara dimenzijama vodene kupelji, tj. 600 mm duljine i 400 mm visine.

3.4. POSTUPAK

U kutiju staviti dovoljnu količinu gnojiva za jednu detonaciju i zatvoriti poklopac. Staviti kutiju u vodenu kupelj. Zagrijati vodu na 51 °C te izmjeriti temperaturu u središtu gnojiva. Nakon jedan sat kada je temperatura u središtu dostigla 50 °C ohladiti vodu. Jedan sat nakon što je temperatura u središtu dostigla 25 °C zagrijati vodu i započeti drugi ciklus. Ako postoje dvije vodene kupelji, prenijeti kutiju u drugu kupelj nakon svakog zagrijavanja/hlađenja.

Slika 1.



Metoda 2. ODREĐIVANJE ZADRŽAVANJA ULJA

1. PREDMET I PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje zadržavanja ulja u jednostavnim amonijsko nitratnim gnojivima s visokim sadržajem dušika.

Metoda se primjenjuje na prilirana i granulirana gnojiva koja ne sadrže tvari topive u ulju.

2. DEFINICIJA

Zadržavanje ulja u gnojivu: količina ulja zadržana u gnojivu određena pod posebnim uvjetima postupka, izražena u masenom postotku.

3. NAČELO

Potpuno uranjanje uzorka za ispitivanje u plinsko ulje određeno vrijeme nakon čega višak ulja otječe pod određenim uvjetima. Mjeri se povećanje mase uzorka za ispitivanje.

4. REAGENS

Plinsko ulje

Maksimalni viskozitet: 5 mPas na 40 °C

Gustoća: od 0,8 do 0,85 g/ml na 20 °C

Sadržaj sumpora: $\leq 1,0\%$ (m/m)

Pepeo: $\leq 0,1\%$ (m/m)

5. OPREMA

Standardna laboratorijska oprema i sljedeće:

5.1. Vaga točnosti 0,01 gram.

5.2. Čaše volumena 500 ml

5.3. Plastični lijevak približnog promjera 200 mm, po mogućnosti s cilindričnom stjenkom na gornjem dijelu,

5.4. Sito za ispitivanje, veličine očica 0,5 mm, koje stane u lijevak (5.3.).

Napomena: Veličina lijevka i sita mora biti takva da samo nekoliko granula ili prila bude položeno jedno na drugo te da ulje može lako otjecati.

5.5. Filter papir za brzu filtraciju, krep fini, težine 150 g/m².

5.6. Apsorpcijski papir (laboratorijske čistoće).

6. POSTUPAK

6.1. Dva pojedinačna određivanja provode se brzo jedan za drugim na zasebnim dijelovima istog ispitnog uzorka.

6.2. Odvojiti čestice manje od 0,5 mm pomoću sita za ispitivanje (5.4.). Odvagati s točnošću 0,01 gram oko 50 grama uzorka u čašu (5.2.). Dodati dovoljno plinskog ulja (točka 4.) da se u potpunosti pokriju granule ili prile i pažljivo miješati da površina svih granula ili prila bude u cijelosti navlažena. Pokriti čašu satnim staklom te ostaviti stajati jedan sat na 25 (± 2) °C.

6.3. Filtrirati cjelokupni sadržaj čaše kroz lijevak (5.3.) koji sadrži sito za ispitivanje (5.4.). Sadržaj na situ ostaviti stajati jedan sat kako bi se višak mogao ocijediti.

6.4. Položiti dva lista filter papira (5.5.) (oko 500 x 500 mm) jedan preko drugog na glatkoj površini; presaviti četiri ugla jednog i drugog papira prema gore do otprilike 40 mm širine kako bi se spriječilo rasipanje granula ili prila. Staviti dva sloja apsorpcijskog papira (5.6.) u središte filter papira. Prenijeti cijeli sadržaj iz sita (5.4.) na apsorpcijske papire i ravnomjerno rasporediti granule ili prile uz pomoć meke, ravne četke. Nakon dvije minute podići jednu stranu papira radi premještanja granula ili prila na filter papire koji se nalaze ispod te ih ponovo ravnomjerno rasporediti preko ovih papira pomoću četke. Na uzorak staviti još jedan list filter papira, na sličan način podignuti uglove prema gore i prokotrljati granule ili prile između papira kružnim pokretima uz mali pritisak. Napraviti stanku nakon svakog osmog kružnog pokreta, podići suprotne krajeve filter papira i u središte vratiti granule ili prile koje su se otkotrljale prema krajevima. Nastaviti sa sljedećim postupkom: napraviti četiri potpuna kružna pokreta, najprije u smjeru kazaljke na satu, a zatim u obrnutom smjeru. Nakon toga otkotrljane granule ili prile vratiti u središte kako je ranije opisano. Postupak se ponavlja tri puta (24 kružna pokreta, dva puta podizanje krajeva). Pažljivo umetnuti novi list filter papira između donjeg i gornjeg lista te omogućiti da se granule ili prile otkotrljaju na novi list podižući krajeve gornjeg lista. Prekriti granule ili prile novim listom papira i ponoviti navedeni postupak. Neposredno nakon kotrljanja prenijeti granule ili prile u posudu te ponovo odvagati s točnošću 0,01 gram da se odredi masa zadržanog plinskog ulja.

6.5. Ponavljanje postupka kotrljanja i ponovnog vaganja

Ako se utvrdi da je količina plinskog ulja zadržana u uzorku za ispitivanje veća od 2 grama, položiti dio na novu skupinu filter papira te ponoviti postupak kotrljanja podižući uglove u

skladu s (6.4.) (dva puta osam kružnih pokreta uz jedno podizanje). Zatim ponovno odvagati uzorak za ispitivanje.

7. PRIKAZ REZULTATA

7.1. METODA IZRAČUNAVANJA I FORMULA

Zadržavanje ulja iz svakog određivanja (6.1.) izražava se u masenom postotku uzorka za ispitivanje na situ, prema sljedećoj formuli:

$$\text{Zadržavanje ulja} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

gdje je:

m_1 = masa uzorka za ispitivanje na situ (6.2.), izražena u gramima,

m_2 = masa uzorka za ispitivanje (6.4.) ili (6.5.) kao rezultat posljednjeg vaganja (6.4.) ili (6.5.), izražena u gramima.

Rezultat je aritmetička sredina dva pojedinačna određivanja.

Metoda 3. ODREĐIVANJE ZAPALJIVIH SASTOJAKA

1. PREDMET I PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda utvrđuje postupak određivanja sadržaja zapaljivih sastojaka jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim sadržajem dušika.

2. NAČELO

Ugljični dioksid prisutan u anorganskim punilima unaprijed se uklanja kiselinom. Organski spojevi oksidiraju se mješavinom kromove/sumporne kiseline. Nastali ugljični dioksid se apsorbira u otopini barijevog hidroksida. Talog se otapa u otopini klorovodične kiseline i određuje retitracijom s otopinom natrijevog hidroksida.

3. REAGENSI

3.1. Kromov (VI) oksid Cr_2O_3 analitičke čistoće

3.2. Sumporna kiselina, 60% V/V: Staviti 360 ml vode u čašu od 1 litre i pažljivo dodati 640 ml sumporne kiseline (gustoća pri 20 °C = 1,83 g/ml)

3.3. Otopina srebrovog nitrata: 0,1 mol/l

3.4. Barijev hidroksid

Odvagati 15 grama barijevog hidroksida $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}]$ i kompletno otopiti u vrućoj vodi. Ohladiti i prenijeti u tikvicu od jedne litre. Dopuniti do oznake i promućkati. Filtrirati kroz nabrani filter papir.

3.5. Standardna otopina klorovodična kiselina: 0,1 mol/l.

3.6. Standardna otopina natrijevog hidroksida: 0,1 mol/l.

3.7. Otopina bromofenol plavila: 0,4 grama u litri vode.

3.8. Fenolftalen indikator: otopina 2 grama u litri 60% V/V etanola.

3.9. Natronsko vapno: dimenzije čestica oko 1,0 do 1,5 mm

3.10. Demineralizirana voda, svježe prokuhana bez ugljičnog dioksida.

4. OPREMA

4.1. Standardna laboratorijska oprema i:

– Filter lončić s dnom od sinteriranog stakla volumena 15 ml; promjera 20 mm; ukupne visine

50 mm; poroznosti 4 (veličine pora od 5 i 15 μm),

– Čaša od 600 ml,

4.2. Komprimirani dušik.

4.3. Oprema koju čine sljedeći dijelovi, po mogućnosti spojena pomoću sfernih brušenih spojeva (Slika 2.).

4.3.1. Apsorpcijska cijev A oko 200 mm duljine i promjera 30 mm ispunjena natronskim vapnom (3.9.) i zatvorena čepom od staklene vune.

4.3.2. Reakcijska tikvica B okruglog dna od 500 ml s otvorom sa strane.

4.3.3. Nastavak za destilaciju po Vigreuxu oko 150 mm duljine (C').

4.3.4. Hladilo s duplim stjenkama C, duljine 200 mm.

4.3.5. Drechselova boca D koja služi za hvatanje viška kiseline koja može prodestilirati.

4.3.6. Ledena kupelj E koja hladi Drechselovu bocu.

4.3.7. Dvije apsorpcijske posude F1 i F2, promjera od 32 do 35 mm, s provodnom cjevčicom za plin koja uključuje 10 mm disk od sinteriranog stakla niske poroznosti.

4.3.8. Sisaljka sa uređajem za regulaciju usisavanja G koja sadrži stakleni T komad umetnut u sklop čije je slobodni krak povezan s finom kapilarnom cijevi uz pomoć kratke gumene cijevi pričvršćene vijkom.

Oprez: uporaba vrele otopine kromne kiseline u aparaturi pod smanjenim tlakom je opasna i zahtijeva odgovarajuće mjere opreza.

5. POSTUPAK

5.1. UZORAK ZA ANALIZU

Odvagati približno 10 grama amonijevog nitrata s točnošću 0,001 gram.

5.2. UKLANJANJE KARBONATA

Staviti uzorak za analizu u reakcijsku tikvicu B. Dodati 100 ml H_2SO_4 (3.2.). Granule ili prile se na sobnoj temperaturi otope za oko 10 minuta. Spojiti aparaturu kako je naznačeno na Slici 2.: jedan kraj apsorpcijske cijevi (A) spojiti s izvorom dušika (4.2.) preko uređaja kroz koji protječe dušik u jednom smjeru i u kojem je tlak 5 do 6 mm žive, a drugi kraj spojiti na dovodnu cijev koja ulazi u reakcijsku tikvicu. Spojiti Vigreuxovu frakcijsku kolonu (C') i hladilo (C) napajano hladnom vodom. Podesiti dušik tako da umjereno protječe kroz otopinu, dovesti je do točke vrenja i zagrijavati još dvije minute. Nakon tog vremena ne bi trebalo biti više pjenjenja. Ako je pjenjenje vidljivo, nastaviti zagrijavati još 30 minuta. Pustiti otopinu da se ohladi najmanje 20 minuta uz strujanje dušika.

Potpuno sastaviti aparaturu kako je naznačeno na Slici 2., spajajući kondenzacijsku cijev s Drechselovom bocom (D), a bocu na apsorpcijske posude F1 i F2. Tijekom sklapanja aparature dušik mora cijelo vrijeme protjecati kroz otopinu. U svaku od apsorpcijskih posuda (F1 i F2) brzo unijeti 50 ml otopine barijevog hidroksida (3.4.).

Pustiti struju dušika da protječe kroz otopinu oko 10 minuta. Otopina u apsorpcijskim posudama mora ostati bistra. U suprotnom postupak odstranjivanja karbonata mora se ponoviti.

5.3. OKSIDACIJA I APSORPCIJA

Nakon što se odvoji ulazna cijev s dušikom, brzo dodati 20 grama kromovog (VI) oksida (3.1.) i 6 ml otopine srebrovog nitrata (3.3.) kroz otvor sa strane na reakcijskoj tikvici (B).

Spojiti aparaturu na sisaljku i podesiti jednoličan protok dušika tako da se stvaraju mjehurići prolazom kroz diskove od sinteriranog stakla apsorpcijskih posuda F1 i F2.

Zagrijati reakcijsku tikvicu (B) da tekućina zavrije i pustiti je da vrije sat i pol.⁽¹⁾ Ako je potrebno, podesiti ventil s kojim se regulira usisavanje (G) kako bi se kontrolirao protok dušika, zbog sprječavanja taloženja barijevog karbonata na diskovima od sinteriranog stakla za vrijeme ispitivanja. Postupak je zadovoljavajući ako otopina barijevog hidroksida u apsorpcijskoj posudi F2 ostane bistra. U suprotnom potrebno je ponoviti ispitivanje. Prekinuti

zagrijavati i rastaviti aparaturu. Isprati provodne cijevi vodom (3.10.) s unutarnje i vanjske strane da se ukloni otopina barijevog hidroksida, a tekućinu od ispiranja sakupiti u odgovarajuću apsorpcijsku posudu. Staviti provodne cjevčice jednu za drugom u čašu od 600 ml čiji sadržaj će se kasnije upotrijebiti za postupak određivanja.

Pod vakuumom brzo filtrirati najprije sadržaj apsorpcijske posude F2, a zatim apsorpcijske posude F1 koristeći lončić za filtriranje od sinteriranog stakla. Sakupiti talog ispiranjem apsorpcijskih posuda vodom (3.10.) te lončić s 50 ml iste vode. Staviti lončić u čašu od 600 ml i dodati oko 100 ml kipuće vode (3.10.). Staviti 50 ml kipuće vode u svaku od apsorpcijskih posuda i pustiti da dušik protječe kroz provodne cjevčice pet minuta. Spojiti vodu s onom iz čaše. Ponoviti postupak još jednom radi sigurnosti da su provodne cjevčice temeljito isprane.

5.4. ODREĐIVANJE KARBONATA IZ ORGANSKIH TVARI

Dodati pet kapi fenolftalena (3.8.) sadržaju u čaši. Otopina postaje crvene boje. Dodati klorovodičnu kiselinu (3.5.) kap po kap do nestanka ružičaste boje. Dobro promiješati otopinu u lončiću radi provjere nestanka ružičaste boje. Dodati pet kapi bromofenol plavila (3.7.) i titrirati s klorovodičnom kiselinom (3.5.) do promjene boje u žuto. Dodati još 10 ml klorovodične kiseline.

Zagrijati otopinu do vrenja i pustiti da vrije najviše jednu minutu. Pažljivo provjeriti da u tekućini ne ostane talog.

Ostaviti da se ohladi i retitrirati otopinom natrijevog hidroksida (3.6.).

(1) Vrijeme reakcije od sat i pol je dovoljno u slučaju većine organskih tvari kada je srebrov nitrat prisutan kao katalizator.

6. SLIJEPA PROBA

Napraviti slijepu probu koristeći isti postupak i iste količine svih reagenasa.

7. PRIKAZ REZULTATA

Sadržaj zapaljivih sastojaka u obliku ugljika (C) iskazati u masenom postotku uzorka sljedećom formulom:

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

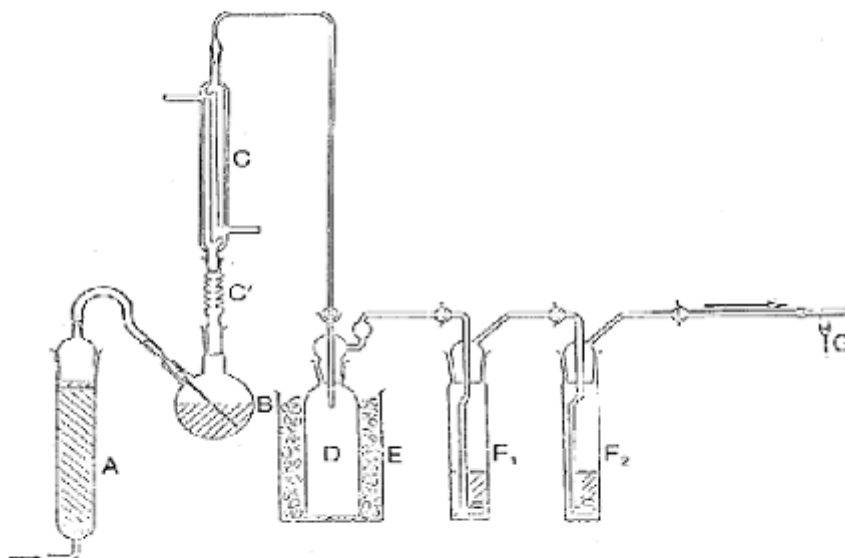
gdje je:

E = masa uzorka za ispitivanje, u gramima,

V1 = ukupni volumen klorovodične kiseline 0,1 mol/l dodane nakon promjene boje fenolftalena, u ml,

V2 = volumen otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l upotrebljen za retitraciju, u ml.

Slika 2.



- A = Apsorpcijska cijev ispunjena natronskim vapnom,
B = Reakcijska tikvica,
C' = Vigreuxova frakcijska kolona duljine 150 mm,
C = Hladilo s duplim stjenkama duljine 200 mm,
D = Drechselova boca od 250 ml,
E = Ledena kupelj,
F1 i F2 = Apsorpcijske posude promjera od 32 do 35 mm spojene kuglastim ubrušenim spojevima na kojima su provodne cjevčice za plin s diskom 10 mm od sinteriranog stakla niske poroznosti,
G = Uređaj za reguliranje usisavanja.

Metoda 4. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI

1. PREDMET I PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda utvrđuje postupak mjerenja pH vrijednosti otopine jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim sadržajem dušika.

2. NAČELO

Mjerenje pH otopine amonijevog nitrata pomoću pH metra.

3. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda bez ugljičnog dioksida.

3.1. Pufer otopina, pH 6,88 na 20 °C

Otopiti $3,40 \pm 0,01$ grama kalijevog dihidrogen ortofosfata (KH_2PO_4) u približno 400 ml vode. Zatim otopiti $3,55 \pm 0,01$ grama natrijevog hidrogen ortofosfata (Na_2HPO_4) u približno

400 ml vode. Prenijeti dvije otopine, bez gubitka, u odmjernu tikvicu od 1000 ml, dopuniti do oznake i promućkati. Ova otopina čuva se u hermetički zatvorenoj posudi.

3.2. Pufer otopina, pH 4,00 na 20 °C

Otopiti $10,21 \pm 0,01$ grama kalijevog hidrogen ftalata ($\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$) u vodi, prenijeti bez gubitka u odmjernu tikvicu od 1000 ml, dopuniti do oznake i promućkati.

Otopinu čuvati u hermetički zatvorenoj posudi.

3.3. Mogu se koristiti standardne pH otopine dostupne na tržištu.

4. OPREMA

pH metar opremljen staklenom i kalomel elektrodama ili odgovarajućim, osjetljivost 0,05 pH jedinica.

5. POSTUPAK

5.1. BAŽDARENJE pH METRA

Izbaždariti pH metar (4.) na temperaturi od $20 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ koristeći pufer otopine (3.1.), (3.2.) ili (3.3.). Pustiti lagano strujanje dušika po površini otopine za vrijeme ispitivanja.

5.2. ODREĐIVANJE

U čaši od 250 ml staviti 100,0 ml vode na $10 (\pm 0,01)$ grama uzorka. Ukloniti netopivo filtriranjem, dekantiranjem ili centrifugiranjem tekućine. Izmjeriti pH vrijednost bistre otopine na temperaturi od $20 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ u skladu s istim postupkom za baždarenje pH metra.

6. PRIKAZ REZULTATA

Rezultat iskazati u pH jedinicama uz točnost 0,1 jedinice i navesti korištenu temperaturu.

Metoda 5.

ODREĐIVANJE VELIČINE ČESTICA

1. PREDMET I PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda utvrđuje postupak ispitnog prosijavanja jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim sadržajem dušika.

2. NAČELO

Ispitni uzorak se prosijava na garnituri od tri sita, bilo ručno ili mehanički. Masa koja ostane na svakom situ se zabilježi, a postotak materijala koje prođe kroz odgovarajuće sito se izračuna.

3. OPREMA

3.1. Ispitna sita od pletene žice promjera 200 mm, standardne veličine očica od 2,0 mm, 1,0 mm i 0,5 mm. Jedan poklopac i posuda ispod (dno) za ova sita.

3.2. Vaga točnosti 0,1 gram.

3.3. Mehanička tresilica (ako postoji) koja omogućava vertikalno i horizontalno kretanje ispitnog uzorka.

4. POSTUPAK

4.1. Uzorak se reprezentativno podijeli u dijelove od približno 100 grama.

4.2. Izvagati jedan od ovih dijelova s točnosti 0,1 gram.

4.3. Složiti garnituru sita uzlaznim redom: posuda ispod (dno), 0,5 mm, 1 mm, 2 mm i staviti izvagani dio za ispitivanje na sito koje se nalazi na vrhu. Staviti poklopac na vrh garniture sita.

4.4. Tresti ručno ili strojno u vertikalnom i horizontalnom smjeru, a ako je ručno, povremeno udariti. Nastaviti s postupkom 10 minuta ili dok je količina koja prolazi kroz svako sito u jednoj minuti manja od 0,1 gram.

4.5. Ukloniti sita iz garniture i sakupiti zaostali materijal, ako je potrebno lagano pročerkati donju stranu sita pomoću mekane četke.

4.6. Odvagati materijal zaostao na svakom situ te onaj koji je sakupljen na dnu i to uz točnost 0,1 gram.

5. PROCJENA REZULTATA

5.1. Pretvoriti mase frakcija u postotak na ukupnu masu frakcija (nakon sijanja).

Izračunati postotak u posudi ispod (dno), tj. $<0,5$ mm: A%

Izračunati postotak koji se zadržao na situ 0,5 mm: B%

Izračunati postotak koji je prošao kroz 1,0 mm, tj. (A + B)%

Ukupna masa frakcija treba biti unutar 2% od početne uzete mase.

5.2. Treba provesti najmanje dvije zasebne analize i pojedinačni rezultat za A ne bi se trebao razlikovati za više od 1,0% apsolutno i za B više od 1,5% apsolutno. Ako to nije slučaj, ponoviti ispitivanje.

6. PRIKAZ REZULTATA

Izračunati srednju vrijednost dobivenu od dvije vrijednosti za A s jedne i za A + B s druge strane.

Metoda 6. ODREĐIVANJE SADRŽAJA KLORA (KAO KLORIDNI ION)

1. PREDMET I PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanja sadržaja klora (kao kloridni ion) u jednostavnim amonijsko nitratskim gnojivima s visokim sadržajem dušika.

2. NAČELO

Kloridni ioni otopljeni u vodi određuju se u kiselom mediju potencijometrijskom titracijom sa srebrovim nitratom.

3. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda koja ne sadrži kloridne ione.

3.1. Aceton

3.2. Koncentrirana dušična kiselina (gustoća pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ = 1,40 g/ml)

3.3. Standardna otopina srebrovog nitrata 0,1 mol/l. Otopinu čuvati u boci od smeđeg stakla.

3.4. Standardna otopina srebrovog nitrata 0,004 mol/l – otopinu pripremiti neposredno prije upotrebe.

3.5. Standardna referentna otopina kalijevog klorida 0,1 mol/l.

Odvagati s točnošću 0,1 mg 3,7276 grama kalijevog klorida analitičke čistoće, prethodno osušenog jedan sat u sušioniku pri $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ohlađenog u eksikatoru do sobne temperature.

Otopiti u malo vode, prenijeti otopinu bez gubitaka u odmjernu tikvicu od 500 ml, razrijediti do oznake i promućkati.

3.6. Standardna referentna otopina kalijevog klorida 0,004 mol/l – otopinu pripremiti neposredno prije upotrebe.

4. OPREMA

- 4.1. Potenciometar sa srebrnom indikatorskom elektrodom i kalomel referentnom elektrodom, osjetljivosti 2 mV, koja pokriva područje od -500 do +500 mV.
- 4.2. Most koji sadrži zasićenu otopinu kalijevog nitrata, na krajevima zatvoren sa poroznim čepovima spojen s kalomel elektrodom (4.1.).
- 4.3. Magnetska mješalica s teflonskim štapićem.
- 4.4. Mikrobireta graduirana s podjelom 0,01 ml, s fino zašiljenim vrhom.

5. POSTUPAK

5.1. STANDARDIZACIJA OTOPINE SREBROVOG NITRATA

Otpipetirati 5,00 ml i 10,00 ml standardne referentne otopine kalijevog klorida (3.6.) i staviti u dvije plitke čaše prikladnog volumena (npr. 250 ml). Provesti titraciju sadržaja u svakoj čaši kako slijedi:

Dodati 5 ml otopine dušične kiseline (3.2.), 120 ml acetona (3.1.) i dovoljno vode da se dobije volumen od 150 ml. Staviti magnetski štapić (4.3.) u čašu i pokrenuti miješalicu. Uroniti srebrnu elektrodu (4.1.) i slobodan kraj mosta (4.2.) u otopinu. Spojiti elektrode na potenciometar (4.1.) i nakon provjere vrijednosti nule na uređaju zabilježiti vrijednost početnog potencijala.

Titrirati koristeći mikrobiretu (4.4.), na početku dodati 4 ili 9 ml otopine srebrovog nitrata koja odgovara standardnoj referentnoj otopini kalijevog klorida koja se koristi. Nastaviti dodavati po 0,1 ml za 0,004 mol/l otopinu te po 0,05 ml za 0,1 mol/l otopinu. Nakon svakog dodatka pričekati da se potencijal stabilizira.

Zabilježiti dodane volumene i odgovarajuće vrijednosti potencijala u prva dva stupca Tablice 4.

U treći stupac Tablice 4. zabilježiti naredna povećanja potencijala E ($\Delta_1 E$). U četvrti stupac zabilježiti negativne i pozitivne razlike ($\Delta_2 E$) između povećanja potencijala ($\Delta_1 E$). Kraj titracije odgovara dodatku 0,1 ili 0,05 ml otopine srebrovog nitrata (V_1) koja daje najveća vrijednost $\Delta_1 E$.

Da se izračuna točan volumen (V_{eq}) otopine srebrovog nitrata na kraju reakcije, koristi se sljedeća formula:

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

gdje je:

V_0 = ukupni volumen otopine srebrovog nitrata neposredno manji od volumena koji daje najveće povećanje $\Delta_1 E$, u ml,

V_1 = volumen zadnjeg dodatka otopine srebrovog nitrata (0,1 ili 0,05 ml), u ml,

b = posljednja pozitivna vrijednost $\Delta_2 E$,

B = zbroj apsolutnih vrijednosti od posljednje pozitivne vrijednosti $\Delta_2 E$ i prve negativne vrijednosti $\Delta_2 E$ (vidjeti primjer u Tablici 4.).

5.2. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu i uzeti je u obzir pri izračunavanju konačnog rezultata.

Rezultat slijepe probe V_4 na reagensima prikazan je sljedećom formulom:

$$V_4 = 2V_3 - V_2$$

gdje je:

V_2 = vrijednost točnog volumena (V_{eq}) otopine srebrovog nitrata koja odgovara titraciji upotrijebljenih 10 ml standardne referentne otopine kalijevog klorida, u ml,

V_3 = vrijednost točnog volumena (V_{eq}) otopine srebrovog nitrata koja odgovara titraciji upotrijebljenih 5 ml standardne referentne otopine kalijevog klorida, u ml.

5.3. PROVJERA

Slijepa proba može u isto vrijeme poslužiti kao provjera ispravnosti aparature i ispravno provedenoga ispitnog postupka.

5.4. ODREĐIVANJE

Odvagati dio uzorka od 10 do 20 grama s točnošću 0,01 gram. Kvantitativno prenijeti u čašu od 250 ml. Dodati 20 ml vode, 5 ml otopine dušične kiseline (3.2.), 120 ml acetona (3.1.) te dovoljno vode da ukupni volumen bude otprilike 150 ml.

Staviti magnetski štapić (4.3.) u čašu i pokrenuti miješalicu. Uroniti srebrnu elektrodu (4.1.) i slobodan kraj mosta (4.2.) u otopinu. Spojiti elektrode na potenciometar (4.1.) i nakon provjere vrijednosti nule na uređaju zabilježiti vrijednost početnog potencijala.

Titirati otopinom srebrovog nitrata dodavanjem iz mikrobirete (4.4.) po 0,1 ml. Nakon svakog dodatka pričekati da se potencijal stabilizira.

Nastaviti s titracijom kako je navedeno u 5.1. počevši od stavka 4.

6. PRIKAZ REZULTATA

Rezultat analize iskazati kao postotak klora sadržan u uzorku za analizu. Izračunati postotak sadržaja klora (Cl) iz formule:

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

gdje je:

T = koncentracija upotrijebljene otopine srebrovog nitrata, u mol/l,

V_4 = rezultat slijepe probe (5.2.), u ml,

V_5 = vrijednost V_{eq} koja odgovara određivanju (5.4.), u ml,

m = masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

Tablica 4: PRIMJER

VOLUMEN OTOPINE SREBROVOG NITRATA V (ml)	POTENCIJAL E (mV)	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
4,80	176	-	-
4,90	211	35	+ 37
5,00	283	72	- 49
5,10	306	23	- 10
5,20	319	13	-
$V_{eq} = 4,9 + 0,1 \times 37/37 + 49 = 4,943$			

Metoda 7. ODREĐIVANJE BAKRA

1. PREDMET I PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda utvrđuje postupak određivanja sadržaja bakra u jednostavnim amonijsko nitratnim gnojivima s visokim sadržajem dušika.

2. NAČELO

Uzorak se otapa u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini, a bakar određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

3. REAGENSI

3.1. Klorovodična kiselina (gustoća pri 20 °C = 1,18 g/ml).

3.2. Otopina klorovodične kiseline, 6 mol/l.

3.3. Otopina klorovodične kiseline, 0,5 mol/l

3.4. Amonijev nitrat

3.5. Vodikov peroksid, 30% m/V

3.6. Osnovna otopina bakra⁽²⁾:

Odvagati 1 gram čistog bakra s točnošću 0,001 gram, otopiti u 25 ml otopine klorovodične kiseline 6 mol/l (3.2.), postupno dodati 5 ml vodikovog peroksida (3.5.) i razrijediti vodom do 1 litre. 1 ml ove otopine sadrži 1 000 µg bakra (Cu).

3.6.1. Razrijeđena otopina bakra:

Razrijediti vodom 10 ml osnovne otopine (3.6.) do 100 ml, a zatim 10 ml tako dobivene otopine razrijediti vodom do 100 ml. 1 ml konačno razrijeđene otopine sadrži 10 µg bakra (Cu).

Ovu otopinu pripremiti neposredno prije upotrebe.

(2) Može se koristiti standardna otopina bakra dostupna na tržištu.

4. OPREMA

Atomski apsorpcijski spektrometar s bakrovom lampom (324,8 nm).

5. POSTUPAK

5.1. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

Odvagati 25 grama uzorka s točnošću 0,001 g, staviti u čašu od 400 mli pažljivo dodati 20 ml klorovodične kiseline (3.1.) (može doći do snažne reakcije zbog nastajanja ugljičnog dioksida). Ako je potrebno, dodati više klorovodične kiseline. Nakon prestanka pjenjenja na vodenoj kupelji upariti do suhog, uz povremeno miješanje staklenim štapićem. Dodati 15 ml otopine klorovodične kiseline 6 mol/l (3.2.) i 120 ml vode. Promiješati staklenim štapićem koji treba ostati u čaši, a čašu pokriti satnim staklom. Lagano zagrijavati otopinu do potpunog otapanja i nakon toga ohladiti.

Kvantitativno prenijeti otopinu u odmjernu tikvicu od 250 ml, uz ispiranje čaše s 5 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (3.2.) i dva puta s 5 ml kipuće vode, dopuniti klorovodičnom kiselinom 0,5 mol/l (3.3.) do oznake i pažljivo promućkati.

Filtrirati kroz filter papir⁽³⁾ bez bakra, odbacujući prvih 50 ml.

5.2. SLIJEPA PROBA

Pripremiti otopinu slijepe probe izostavljajući uzorak i uzeti je u obzir kod izračunavanja

konačnih rezultata.

5.3. ODREĐIVANJE

5.3.1. Priprema uzorka i otopina slijepe probe

Razrijediti otopinu uzorka (5.1.) i otopinu slijepe probe (5.2.) s otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (3.3.) do koncentracije bakra za optimalno mjerno područje spektrometra. Obično nije potrebno nikakvo razrjeđivanje.

5.3.2. Priprema standardnih otopina

Razrjeđivanjem standardne otopine (3.6.1.) s otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (3.3.) pripremiti najmanje pet standardnih otopina koje odgovaraju optimalnom mjernom području spektrometra (0 do 5,0 mg/l Cu). Prije dopunjavanja do oznake, svakoj otopini dodati otopinu amonijevog nitrata (3.4.) da se dobije koncentracija od 100 mg/ml.

5.4. MJERENJE

Postaviti spektrometar (4.) na valnu duljinu 324,8 nm. Koristiti oksidirajući plamen zrak-acetilen. Uzastopno usisati tri puta standardne otopine (5.3.2.), otopine uzorka i otopinu slijepe probe (5.3.1.) na potpuno isti način, ispirući instrument destiliranom vodom između svakog usisavanja. Nacrtati baždarnu krivulju nanoseći srednje vrijednosti apsorpcije svakog upotrijebljenog standarda na ordinatu i odgovarajuće koncentracije bakra u µg/ml na apcisu. Odrediti koncentraciju bakra u konačnom uzorku i otopinama slijepe probe iz baždarne krivulje.

(3) Whatman 541 ili istovjetan.

6. PRIKAZ REZULTATA

Izračunati sadržaj bakra u uzorku vodeći računa o masi uzorka za ispitivanje, razrjeđenjima provedenim tijekom analize i vrijednosti slijepe probe. Rezultat iskazati u mg Cu/kg.

4. ODREĐIVANJE OTPORNOSTI NA DETONACIJU

4.1. PREDMET I PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda utvrđuje postupak određivanja otpornosti na detonaciju amonijsko nitratnih gnojiva s visokim sadržajem dušika.

4.2. NAČELO

Ispitni uzorak se nalazi u čeličnoj cijevi i podvrgava detonaciji udarcem od eksplozivnog punjenja. Širenje detonacije određuje se stupnjem deformacije olovniha cilindara na kojima je vodoravno postavljena cijev, tijekom ispitivanja.

4.3. MATERIJALI

4.3.1. PLASTIČNI EKSPLOZIV KOJI SADRŽI 83 DO 86% PENTRITA

Gustoća: 1500 do 1600 kg/m³

Brzina detonacije: 7300 do 7700 m/s

Masa: 500 (± 1) g

4.3.2. SEDAM DUGIH SAVITLJIVIH DETONIRAJUĆIH ŠTAPINA BEZ METALNOG NASTAVKA

Masa punjenja: 11 do 13 g/m

Duljina svakog štapina: 400 (± 2) mm.

4.3.3. SABITA ZRNCA SEKUNDARNOG EKSPLOZIVA, UDUBLJENA ZA PRIHVAT DETONATORA

Eksploziv: heksogen/vosak 95/5 ili tetril ili sličan sekundarni eksploziv, sa ili bez dodatka grafita

Gustoća: 1500 do 1600 kg/m³

Promjer: 19 do 21 mm

Visina: 19 do 23 mm

Središnji utor za prihvat detonatora: promjer 7 do 7,3 mm, dubina 12 mm

4.3.4. BEŠAVNA ČELIČNA CIJEV, kako je utvrđeno u ISO 65–1981 – Teška serija, nominalnih dimenzija DN 100 (4")

Vanjski promjer: 113,1 do 115,0 mm

Debljina stijenke: 5,0 do 6,5 mm

Duljina: 1005 (± 2) mm

4.3.5. PODNA PLOČA

Materijal: čelik dobre kvalitete zavarivanja

Dimenzije: 160 x 160 mm

Debljina: 5 do 6 mm

4.3.6. ŠEST OLOVNIH CILINDARA

Promjer: 50 (± 1) mm

Visina: 100 do 101 mm

Materijali: meko olovo, najmanje 99,5%-tne čistoće.

4.3.7. ČELIČNI BLOK

Duljina: najmanje 1000 mm

Širina: najmanje 150 mm

Visina: najmanje 150 mm

Masa: najmanje 300 kg, ukoliko nema čvrstog temelja za čelični blok.

4.3.8. PLASTIČNA ILI KARTONSKA ČAHURA (CILINDAR) ZA EKSPLOZIVNO PUNJENJE

Debljina stijenke: 1,5 do 2,5 mm

Promjer: 92 do 96 mm

Visina: 64 do 67 mm

4.3.9. DETONATOR (električni ili neelektrični) početne snage 8 do 10

4.3.10. DRVENI DISK

Promjer: 92 do 96 mm. Promjer treba odgovarati unutarnjem promjeru plastične ili kartonske čahure (4.3.8.)

Debljina: 20 mm

4.3.11. DRVENA ŠIPKA istih dimenzija kao detonator (4.3.9.)

4.3.12. KROJAČKE PRIBADAČE (maksimalna duljina 20 mm)

4.4. POSTUPAK

4.4.1. PRIPREMA EKSPLOZIVNOG PUNJENJA ZA UMETANJE U ČELIČNU CIJEV

Ovisno o raspoloživosti opreme postoje dvije metode za početak paljenja eksplozivnog punjenja

4.4.1.1. Istovremeno pokretanje sa sedam mjesta

Eksplozivno punjenje za upotrebu prikazano je na Slici 3.

4.4.1.1.1. Izbušiti otvore u drvenom disku (4.3.10.) paralelno s osi diska, kroz središte i kroz šest mjesta, simetrično raspoređenih oko koncentričnog kruga promjera 55 mm. Promjer otvora mora biti od 6 do 7 mm (vidjeti presjek A-B na Slici 3.), ovisno o promjeru detonirajućeg štapina (4.3.2.) koji se koristi.

4.4.1.1.2. Izrezati sedam dugih savitljivih detonirajućih štapina (4.3.2.) svaki duljine 400 mm, da se izbjegne gubitak eksploziva na svakom kraju, napraviti čiste rezove i krajeve odmah zalijepiti. Ugurati svaki od sedam komada kroz sedam otvora u drvenom disku (4.3.10.) sve dok njihovi krajevi ne izađu nekoliko centimetara na drugoj strani diska. Zatim poprečno uvesti malu krojačku pribadaču (4.3.12.) u tekstilni nastavak svakog štapina 5 do 6 mm od kraja i nanijeti ljepilo sa vanjske strane štapina u sloju širine 2 cm koji neposredno prijanja uz pribadaču. Nakon toga povući dugačke komade svakog štapina tako da igla dođe u dodir s drvenim diskom.

4.4.1.1.3. Oblikovati plastični eksploziv (4.3.1.) tako da se dobije cilindar promjera od 92 do 96 mm, ovisno o promjeru cilindra (4.3.8.). Postaviti cilindar uspravno na vodoravnu površinu i umetnuti oblikovani eksploziv. Zatim umetnuti drveni disk⁽⁴⁾ dovodeći sedam komada detonirajućih štapina na vrh cilindra i pritisnuti ga prema dolje na eksploziv. Podesiti visinu cilindra (64 do 67 mm) tako da njegov gornji rub ne premašuje razinu drva. Nakon toga, pričvrstiti cilindar na drveni disk na primjer spajalicama ili malim čavlima, oko njegove obodnice.

4.4.1.1.4. Grupirati slobodne krajeve sedam komada detonirajućih štapina oko obodnice drvene šipke (4.3.11.) tako da budu međusobno vodoravni u ravnini okomitoj na šipku. Svezati ih u snop oko šipke pomoću ljepljive trake⁽⁵⁾.

(4) Promjer diska mora uvijek odgovarati unutarnjem promjeru cilindra.

(5) NB: Kada je šest obodnih komada užeta zategnuto nakon sastavljanja, središnje užice mora ostati blago olabavljeno.

4.4.1.2. Centralno pokretanje sabitim zrnima

Eksplozivno punjenje za upotrebu prikazano je na Slici 4.

4.4.1.2.1. Pripremanje sabitih zrnaca

Poduzimajući potrebne sigurnosne mjere opreza, staviti 10 grama sekundarnog eksploziva (4.3.3.) u kalup unutarnjeg promjera 19 do 21 mm i sabiti u ispravan oblik i gustoću. (Odnos promjera i visine treba biti približno 1:1).

U sredini podne ploče kalupa nalazi se klin visine 12 mm i promjera 7,0 do 7,3 mm (ovisno o promjeru detonatora koji se koristi), koji stvara cilindrični utor u sabitom ulošku radi kasnijeg umetanja detonatora.

4.4.1.2.2. Pripremanje eksplozivnog punjenja

Staviti eksploziv (4.3.1.) u cilindar (4.3.8.) tako da stoji uspravno na vodoravnoj površini, pritisnuti ga prema dolje drvenom matricom tako da eksploziv dobije cilindričan oblik sa središnjim utorom. Umetnuti sabita zrnca u taj utor. Prekriti cilindrično oblikovan eksploziv koji sadrži sabita zrnca s drvenim diskom (4.3.10.) tako da njegov središnji otvor bude promjera od 7,0 do 7,3 mm radi umetanja detonatora. Ljepljivom trakom križno učvrstiti drveni disk i cilindar. Umetnuti drvenu šipku (4.3.11.) i provjeriti da li su otvor izbušen u disku i utor u sabitim zrnima koaksijalni.

4.4.2. PRIPREMANJE ČELIČNIH CIJEVI ZA ISPITIVANJE DETONACIJE

Na jednom kraju čelične cijevi (4.3.4.) izbušiti dva dijametralno suprotna otvora promjera 4 mm okomito kroz bočnu stjenku na udaljenosti 4 mm od ruba.

Potpuno zavariti podnu ploču (4.3.5.) na drugi kraj cijevi, u potpunosti ispuniti varom desni ugao između podne ploče i stjenke cijevi oko obodnice cijevi.

4.4.3. PUNJENJE ČELIČNE CIJEVI UZORKOM I EKSPLOZIVNIM PUNJENJEM

Vidjeti Slike 3. i 4.

4.4.3.1. Ispitni uzorak, čelična cijev i eksplozivno punjenje moraju biti pri temperaturi 20 (± 5)°C. Za dva ispitivanja detonacije potrebno je 16 do 18 kg ispitnog uzorka.

4.4.3.2. Postaviti cijev uspravno tako da se njena četvrtasta podnica oslanja na čvrstu, ravnu površinu, po mogućnosti betonsku. Ispuniti cijev do otprilike jedne trećine njene visine ispitnim uzorkom i potresati pet puta okomito s visine 10 cm tako da se granule ili prile u cijevi sabiju što je moguće gušće. Da se ubrza sabijanje, provesti vibraciju na cijev udaranjem bočne stjenke čekićem od 750 do 1000 grama između ispuštanja, ukupno 10 puta.

Ponoviti metodu punjenja s drugim dijelom ispitnog uzorka. Daljnje dodavanje provesti tako da se nakon sabijanja podizanjem i ispuštanjem cijevi 10 puta i ukupno 20 isprekidanih udaraca čekićem, ispunjenost cijevi bude 70 mm od njenog otvora.

Visina ispunjenosti uzorkom mora se prilagoditi čeličnoj cijevi tako da eksplozivno punjenje

(4.4.1.1. ili 4.4.1.2.) koje će biti umetnuto kasnije bude u tijesnom dodiru s uzorkom preko njegove čitave površine.

4.4.3.3. Umetnuti eksplozivno punjenje u cijev tako da je u dodiru s uzorkom; gornja površina drvenog diska mora biti 6 mm ispod kraja cijevi. Da se osigura tijesan kontakt između eksploziva i ispitnog uzorka dodati ili ukloniti male količine uzorka. Kao što je prikazano na Slikama 3. i 4., rascjepke se moraju umetnuti kroz otvore blizu otvorenog kraja cijevi, a njihove nožice rastvore se ravno nasuprot cijevi.

4.4.4. POZICIONIRANJE ČELIČNE CIJEVI I OLOVNIH CILINDARA (vidjeti Sliku 5.)

4.4.4.1. Brojevima od 1 do 6 označiti dna olovnih cilindara (4.3.6.). Na simetrali čeličnog bloka (4.3.7.) plegnutog na vodoravnom temelju načiniti šest oznaka, s razmakom od 150 mm jednu od druge, tako da prva oznaka bude najmanje 75 mm od ruba bloka. Postaviti olovni cilindar uspravno na svaku od tih oznaka tako da je dno svakog cilindra centrirano na njegovu oznaku.

4.4.4.2. Polegnuti čeličnu cijev, pripremljenu u skladu s 4.3.3., vodoravno na olovne cilindre tako da os cijevi bude paralelna sa simetralom čeličnog bloka, a da se zavareni kraj cijevi proteže 50 mm iznad olovnog cilindra br. 6. Da se spriječi kotrljanje cijevi umetnuti male drvene klinove između vrhova olovnih cilindara i stijenke cijevi (po jedan na svaku stranu) ili križno postaviti drvo između cijevi i čeličnog bloka.

Napomena: Provjeriti da je cijev u dodiru sa svih šest olovnih cilindara. Blaga zakrivljenost površine cijevi može se nadoknaditi zakretanjem cijevi oko njene longitudinalne osi. Ako je neki od olovnih cilindara previsok, čekićem pažljivo udariti dotični cilindar sve dok se ne postigne odgovarajuća visina.

4.4.5. PRIPREMA ZA DETONACIJU

4.4.5.1. Postaviti aparaturu u skladu s 4.4.4. u bunker ili odgovarajuće pripremljenu podzemnu lokaciju (npr. rudnik ili tunel). Osigurati da se temperatura čelične cijevi održava pri $20 (\pm 5)^\circ\text{C}$ prije detonacije.

Napomena: Ukoliko takve lokacije gdje se eksploziv može postaviti nisu dostupne, po potrebi postupak se može obaviti u betonsko obloženom rovu s natkrivenim drvenim gredama. Detonacija može uzrokovati izbacivanje čeličnih komada velikom kinetičkom energijom zbog čega se eksplozije moraju obavljati na odgovarajućoj udaljenosti od naselja ili njihovih prilaza.

4.4.5.2. Ako se koristi eksplozivno punjenje sa sedam mjesta potrebno je osigurati da detonirajući štapini budu rastegnuti kako je opisano u 4.4.1.1.4. i raspoređeni što je moguće više vodoravno.

4.4.5.3. Nakon toga ukloniti drvenu šipku i zamijeniti je detonatorom. Eksplozije ne provoditi sve dok zona opasnosti ne bude evakuirana, a osoblje koje provodi ispitivanje ne bude u zaklonu.

4.4.5.4. Detonirati eksploziv.

4.4.6. Pustiti da prođe dovoljno vremena da se dim (plinoviti i ponekad toksični proizvodi koji se raspadaju, kao što su dušični plinovi) razide, a zatim sakupiti olovne cilindre i izmjeriti njihove visine Vernier kaliperom.

Za svaki od označenih olovnih cilindara zabilježiti stupanj drobljenja i iskazati ga kao postotak originalne visine od 100 mm. Ako su cilindri zdrobljeni ukoso, zabilježiti najvišu i najnižu vrijednost te izračunati prosječnu.

4.4.7. Za kontinuirano mjerenje brzine detonacije može se koristiti sonda; sonda se mora umetnuti longitudinalno na os cijevi ili uzduž njene bočne stijenke.

4.4.8. Po uzorku je potrebno provesti dva ispitivanja.

4.5. IZVJEŠTAJ O ISPITIVANJU

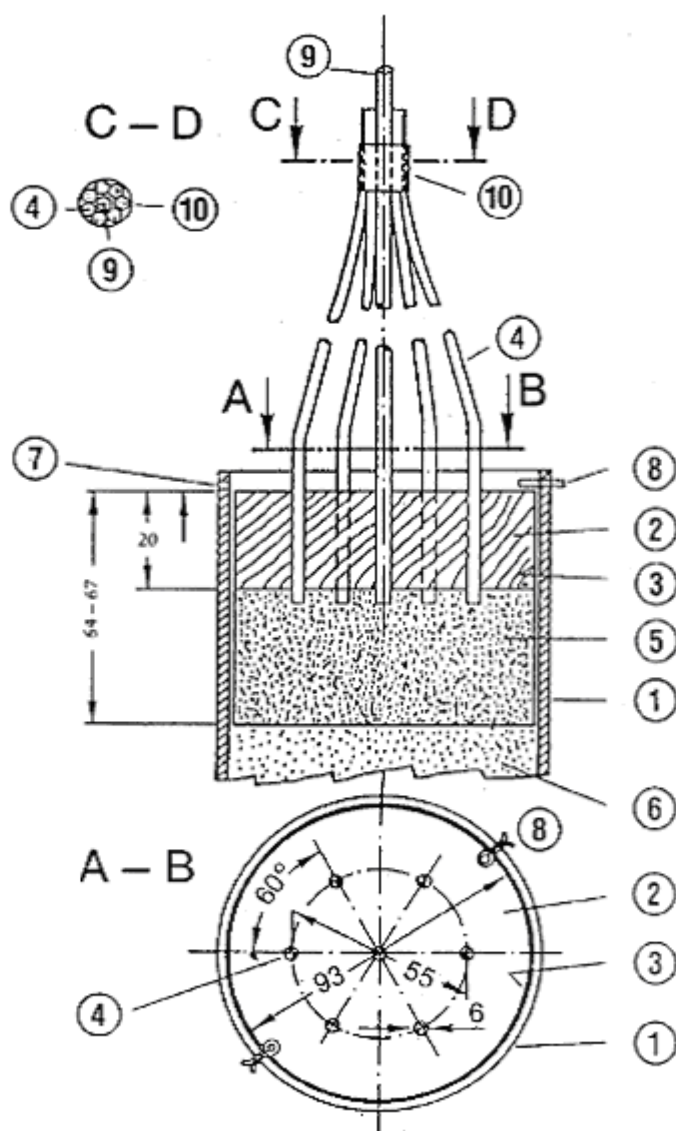
U izvještaju o ispitivanju za svako ispitivanje detonacije treba navesti vrijednosti sljedećih parametara:

- vrijednosti stvarnih mjerenja za vanjski promjer čelične cijevi i debljinu stijenke,
- čvrstoću čelične cijevi po Brinellu,
- temperaturu cijevi i uzorka neposredno prije eksplozije,
- gustoću pakiranja (kg/m³) uzorka u čeličnoj cijevi,
- visinu svakog olovnog cilindra nakon eksplozije, navodeći odgovarajući broj cilindra,
- upotrijebljenu metodu za eksplozivno punjenje.

4.5.1. Procjena rezultata ispitivanja

Ako je tijekom svake eksplozije drobljenje najmanje jednog olovnog cilindra manje od 5%, sa sigurnošću se može zaključiti da je uzorak u skladu sa zahtjevima iz Dodatka III.2. ovoga Pravilnika.

Slika 3.: EKSPLOZIVNO PUNJENJE S POKRETANJEM SA SEDAM MJESTA



Dimenzije u mm

Presjek C-D

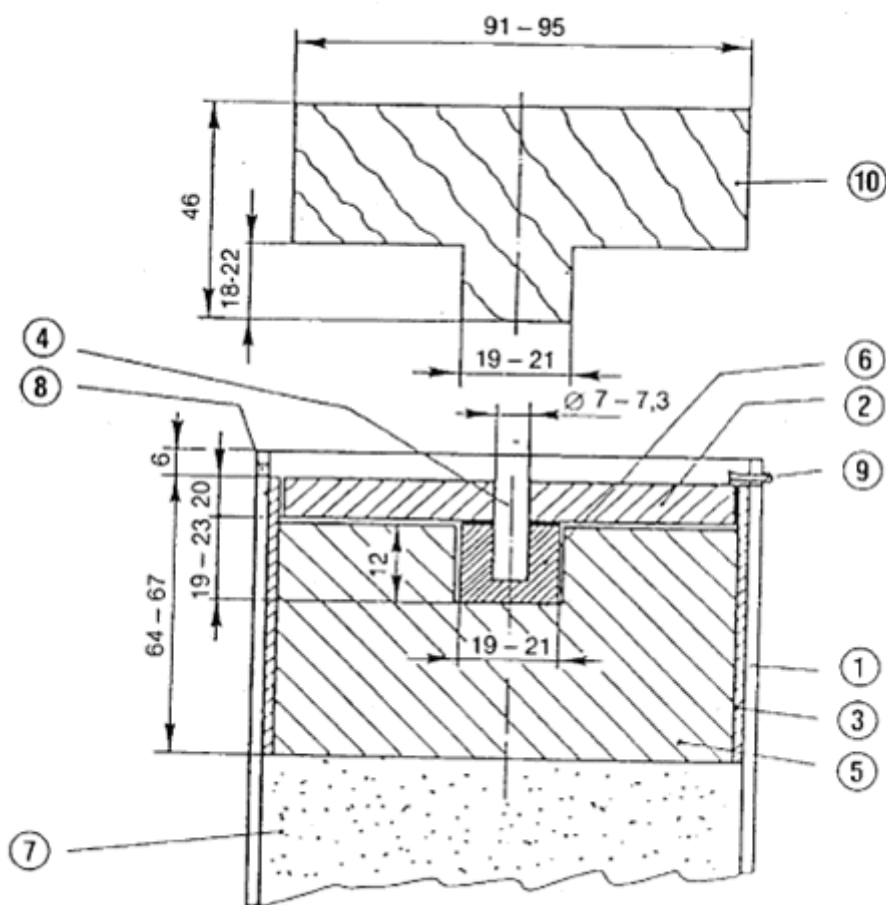
Presjek A-B

1) Čelična cijev

2) Drveni disk sa sedam otvora

- 3) Plastična ili kartonska čahura (cilindar)
- 4) Detonirajući štapini
- 5) Plastični eksploziv
- 6) Ispitni uzorak
- 7) Otvor promjera 4 mm izbušen za prihvat uvlake (8)
- 8) Rascjepka
- 9) Ljepljiva traka za osiguranje (4) oko (9)

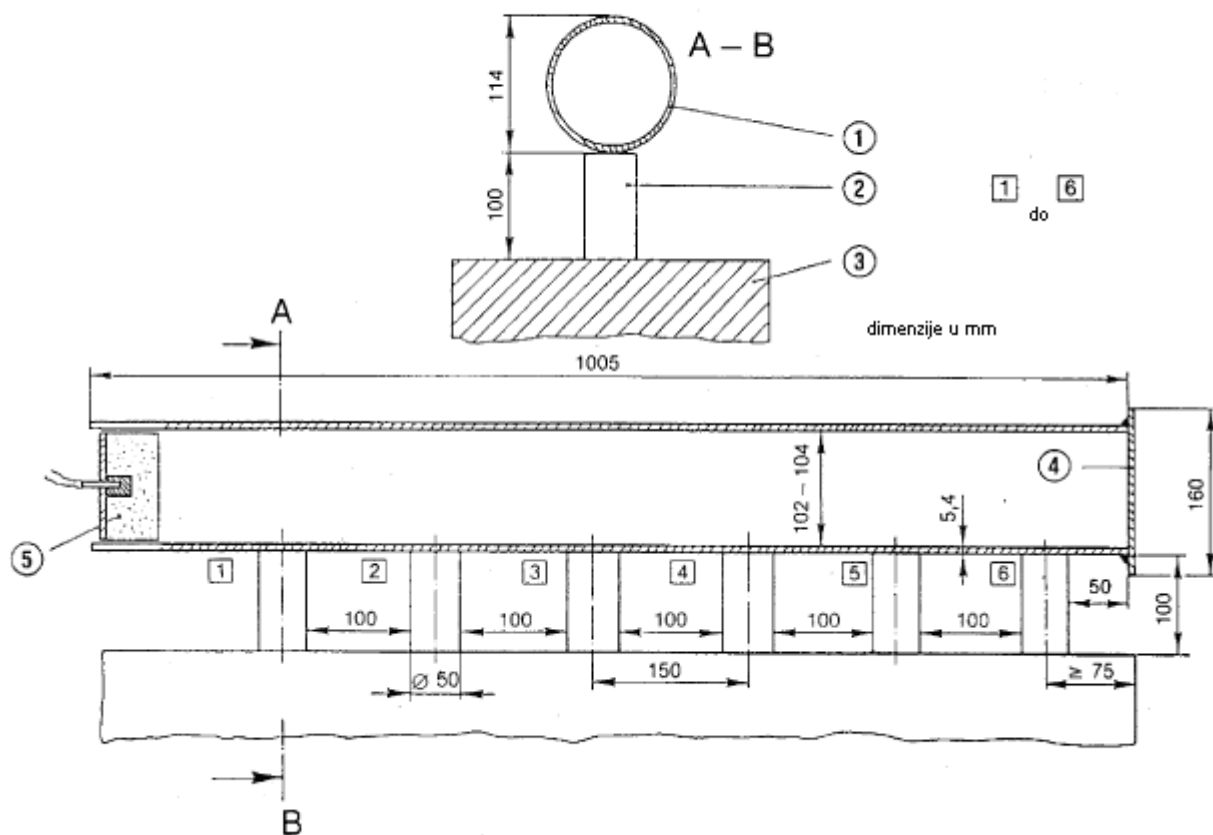
Slika 4.: EKSPLOZIVNO PUNJENJE S CENTRALNIM POKRETANJEM



Dimenzije u mm

- 1) Čelična cijev
- 2) Drveni disk
- 3) Plastična ili kartonska čahura (cilindar)
- 4) Drvena šipka
- 5) Plastični eksploziv
- 6) Ispitni uzorak
- 8) Otvor promjera 4 mm izbušen za prihvat rascjepke (9)
- 9) Rascjepka
- 10) Drvena matrica za (5)

Slika 5.



Pozicioniranje čelične cijevi na lokaciji gdje će se obaviti eksplozija

Dimenzije u mm

1 do 6 = brojevi olovnih cilindara

1) Čelična cijev

2) Olovni cilindri

3) Čelični blok

4) Podna ploča

5) Eksplozivno punjenje

DODATAK IV.

METODE UZORKOVANJA I ANALIZE

A. METODE UZORKOVANJA ZA KONTROLU GNOJIVA

1. DEFINICIJA

Jedinica uzorkovanja – partija (jedinica koja se uzorkuje) je količina proizvoda koja tvori jedinicu i posjeduje ujednačena svojstva.

Jednokratni uzorak je količina uzeta s jednog mjesta iz jedinice uzorkovanja.

Skupni uzorak je zbroj jednokratnih uzoraka uzetih iz iste jedinice uzorkovanja.

Umanjeni uzorak je reprezentativni dio skupnog uzorka dobiven iz jedinice uzorkovanja postupkom umanjenja.

Konačni uzorak (laboratorijski uzorak) je reprezentativni dio umanjenog uzorka.

Ispitni uzorak je uzorak pripremljen iz laboratorijskog uzorka od kojeg se uzima dio za ispitivanje (analizu).

2. OPREMA ZA UZORKOVANJE

Oprema za uzorkovanje mora biti napravljena od materijala koji ne mogu utjecati na svojstva proizvoda koji se uzorkuju.

2.1. Oprema koja se preporučuje za uzorkovanje krutih gnojiva

2.1.1. Oprema koja se preporučuje za ručno uzorkovanje

Za ručno uzorkovanje može se koristiti:

- lopata ravnog dna s okomitim rubovima;
- sonda za uzorkovanje s dugačkim otvorom i odjeljcima (Slika 6.). Dimenzije sonde za uzorkovanje moraju odgovarati svojstvima uzorkovanog dijela (dubina kontejnera, dimenzije vreće, i dr.) i veličini granula gnojiva;
- posuda za uzorkovanje sa pokretne trake (Slika 7.).

2.1.2. Mehaničko uzorkovanje

Za mehaničko uzorkovanje može se koristiti:

- mehanička oprema za uzorkovanje sa pokretne trake koja zadovoljava kvantitativne uvjete iz točke 3.2.1. Dodatka IV. A. ovoga Pravilnika;

2.1.3. Razdjeljivanje uzoraka

Razdjeljivač se upotrebljava za razdjeljivanje uzetih uzoraka na jednake dijelove, a može se koristiti i za pripremu jednokratnih i konačnih uzoraka.

Razdjeljivanje uzetih uzoraka na jednake dijelove može se provesti i metodom četvrtanja.

2.2. Oprema koja se preporuča za uzorkovanje tekućih gnojiva

2.2.1. Za ručno uzorkovanje tekućih gnojiva može se koristiti:

- cijev, sonda, boca ili druga odgovarajuća oprema s kojom se može nasumice uzimati uzorke iz jedinice uzorkovanja.

2.2.2. Za mehaničko uzorkovanje tekućih gnojiva u istjecanju ili protjecanju može se koristiti odobrena mehanička oprema koja zadovoljava kvantitativne uvjete iz točke 3.2.1. Dodatka IV. A. ovoga Pravilnika.

3. KVANTITATIVNI ZAHTJEVI

3.1. Jedinica uzorkovanja

Veličina jedinice uzorkovanja mora biti prilagođena tako da se može uzorkovati svaki njezin dio.

3.2. Jednokratni uzorci

3.2.1. RASUTA KRUTA GNOJIVA ILI TEKUĆA GNOJIVA U KONTEJNERIMA VEĆIM OD 100 kg (Tablica 5.)

Tablica 5. VELIČINA JEDNOKRATNOG UZORKA ZA RASUTA KRUTA GNOJIVA ILI TEKUĆA GNOJIVA U KONTEJNERIMA VEĆIM OD 100 kg

VELIČINA JEDINICE UZORKOVANJA (t)	MINIMALNI BROJ UZORKOVANIH JEDINICA
< 2,5	7
2,5 – 80	$\sqrt{20 \times \text{br. tona jedinica uzorkovanja}^{(6)}}$

> 80	40
------	----

3.2.2. PAKOVINE KRUTIH GNOJIVA ILI TEKUĆIH GNOJIVA U KONTEJNERIMA MANJIM OD 100 kg (U DALJNJEM TEKSTU: PAKOVINE) (Tablica 6.)

Tablica 6. VELIČINA JEDNOKRATNOG UZORKA ZA PAKOVINE KRUTIH GNOJIVA ILI TEKUĆIH GNOJIVA U KONTEJNERIMA MANJEM OD 100 kg

VELIČINA JEDINICE UZORKOVANJA	MINIMALNI	
	Pakovine veće od 1 kg	Pakovine do 1 kg
< 5 pakovina	Sve pakovine ⁽⁷⁾	4
5 – 16 pakovina	4 ⁽⁸⁾	
17 – 400 pakovina	$\sqrt{\text{br. pakiranja jedinice uzorkovanja}}^{(9)}$	
> 400 pakovina	20	

3.3. Skupni uzorak

Zahtjeva se jedinstveni skupni uzorak jedinice uzorkovanja. Ukupna masa jednokratnih uzoraka koji čine skupni uzorak ne smije biti manja od sljedećeg:

3.3.1. Za rasuta gnojiva ili tekuća gnojiva u kontejnerima većim od 100 kg ne manja od 4 kg

3.3.2. Pakovine krutih ili tekućih gnojiva u pakovinama manjim od 100 kg

3.3.2.1. Za pakovine veće od 1 kg ne manje od 4 kg

3.3.2.2. Za pakovine manje od 1 kg zahtjeva se masa sadržaja najmanje četiri originalna pakiranja, tako da skupni uzorak bude najmanje 4 kg

3.3.3. Za uzorak amonijevog nitrata kao gnojiva za ispitivanje u skladu s Dodatkom III.2. ovoga Pravilnika – ne manje od 75 kg.

3.4. Konačni uzorci

3.4.1. Kruta i tekuća gnojiva

Po potrebi, umanjivanjem skupnog uzorka dobiva se konačni uzorak koji ne može biti manji od 1 kg. Analiza se provodi jednom konačnom uzorku. Masa ispitnog uzorka ne smije biti manja od 500 grama.

3.4.2. Uzorak amonijsko nitrarnog gnojiva za ispitivanje

Skupni uzorak predstavlja konačni uzorak za ispitivanje a po potrebi može se umanjiti.

3.4.2.1. Minimalna masa konačnog uzorka za ispitivanje iz Dodatka III.1. ovoga Pravilnika je 1 kg.

3.4.2.2. Minimalna masa konačnog uzorka za ispitivanje iz Dodatka III.2. ovoga Pravilnika je 25 kg.

3.5. Napomena

Masa izražena u kilogramima za tekuća gnojiva izražava se u litrama.

3.6. Faze postupka uzorkovanja prikazane su shemom u prilogu (Slika 8.)

(6) Ako dobiveni broj nije cijeli broj, decimala se mora zaokružiti na sljedeći cijeli broj.

(7) Za ambalaže čiji sadržaj ne prelazi 1 kg, jednokratni uzorak bit će sadržaj jedne originalne pakovine.

(8) Za ambalaže čiji sadržaj ne prelazi 1 kg, jednokratni uzorak bit će sadržaj jedne originalne pakovine.

(9) Ako dobiveni broj nije cijeli broj, decimala se mora zaokružiti na sljedeći cijeli broj.

4. UPUTE ZA UZIMANJE I PRIPREMU UZORAKA

4.1. Općenito

Uzorci se moraju uzeti i pripremiti što je brže moguće imajući na umu mjere opreza potrebne kako bi se osigurala reprezentativnost tih uzoraka s obzirom na uzorkovano gnojivo. Oprema, a također i površine i posude namijenjene spremanju uzoraka moraju biti čiste i suhe.

Kada se radi o tekućim gnojivima, ako je moguće, jedinice uzorkovanja treba promiješati prije uzorkovanja.

4.2. Jednokratni uzorci moraju se uzimati nasumice iz cijele jedinice uzorkovanja i moraju biti približno jednake veličine.

4.2.1. Rasuta kruta gnojiva ili tekuća gnojiva u kontejnerima većim od 100 kg.

Jedinica uzorkovanja se mora prividno podijeliti na određeni broj jednakih dijelova. Broj dijelova odgovara broju jednokratnih uzoraka u skladu sa zahtjevima iz točke 3.2.1. Dodatka IV. A. ovoga Pravilnika, pri čemu treba biti izdvojen najmanje jedan uzorak sa svakog tako prividno podijeljenog dijela. Ako nije moguće udovoljiti zahtjevima iz točke 3.1. Dodatka IV. A. ovoga Pravilnika, kada se radi o uzorkovanju gnojiva u rinfuzi ili tekućih gnojiva u kontejnerima većim od 100 kg uzorkovanje treba obaviti kada se jedinica uzorkovanja premješta (utovar ili istovar). U tom se slučaju uzorci uzimaju dok se premještaju iz nasumice odabranih prividno podijeljenih dijelova, kako je gore utvrđeno.

4.2.2. Pakovine krutih gnojiva ili tekućih gnojiva u kontejnerima (u daljnjem tekstu pakovine) od kojih je svaka manja od 100 kg

Nakon izbora traženog broja pakovina za uzorkovanje kako je navedeno u točki 3.2.2. ovog Dodatka izuzima se dio sadržaja svake pakovine. Ako je potrebno uzorci se uzimaju nakon zasebnog pražnjenja pakovine.

4.3. Priprema skupnog uzorka

Skupni uzorak dobiva se miješanjem jednokratnih uzoraka.

4.4. Priprema konačnog uzorka

Sadržaj skupnih uzorka treba pažljivo promiješati.

Po potrebi, skupni uzorak treba umanjiti na najmanje 4 kg (umanjeni uzorak) korištenjem mehaničkog razdjeljivača ili metodom četvrtanja.

Nakon toga treba pripremiti najmanje tri konačna uzorka približno iste količine, a u skladu s kvantitativnim zahtjevima iz točke 3.4. Dodatka IV. A. ovoga Pravilnika. Uzorci se stavljaju u nepropusnu ambalažu. Potrebno je poduzeti sve mjere opreza da se izbjegne svaka promjena svojstava uzoraka.

Kad se radi o ispitivanju iz Dodatka III. Odjeljka 1. i 2. ovoga Pravilnika konačni se uzorci drže na temperaturi između 0 °C i 25 °C.

5. PAKIRANJE KONAČNIH UZORAKA

Posude ili pakiranja se važu, označavaju etiketama odnosno naljepnicama (pečat mora prekrivati dio naljepnice) te se zatvaraju na taj način da je onemogućeno otvaranje ambalaže bez oštećenja pečata ili plombe.

6. ZAPIS O UZORKOVANJU

O svakom uzorkovanju treba voditi zapis koji omogućava da se svaka jedinica uzorkovanja nedvojbeno prepozna.

7. ODREDIŠTE UZORKA

Za svaku jedinicu uzorkovanja jedan konačni uzorak šalje se s podacima potrebnim za analizu ili ispitivanje, što je brže moguće, ovlaštenom analitičkom laboratoriju.

8. KONTROLA KAKVOĆE GNOJIVA U INSPEKCIJSKE SVRHE

8.1. Upute za uzimanje, pripremu i pakiranje uzoraka za inspekcijske svrhe

Točke 2., 3. i 4. Dodatka IV. A. ovoga Pravilnika primjenjuju se kod uzimanja i pripreme uzoraka gnojiva u inspekcijske svrhe.

8.2. Pakiranje uzoraka

Uzorci se stavljaju u čiste, suhe i neupotrebljavane vrećice ili posude od materijala koji ne mogu promijeniti svojstva uzorkovanog gnojiva.

Pripremljeni uzorci se označavaju, pečate ili plombiraju te zatvaraju na način da je onemogućeno otvaranje ambalaže bez oštećenja pečata ili plombe. Na pečatu odnosno plombi mora biti vidljiva oznaka inspektora koji je uzorak uzeo. Vrećice ili posude s pripremljenim uzorkom označavaju se pričvršćivanjem etikete na uzorak tako da se ne može skinuti bez povrede pečata odnosno plombe.

Etiketa mora sadržavati sljedeće podatke:

- oznaku uzorka,
- naziv i tip gnojiva,
- naziv proizvođača i/ili uvoznika gnojiva,
- datum i mjesto uzimanja uzorka,
- količinu gnojiva iz koje je uzorak uzet,
- metodu kojom je uzorak uzet,
- naziv i adresu pravne ili fizičke osobe kod koje je uzet uzorak,
- potpis i pečat inspektora koji je uzeo uzorak.

Podaci na etiketi moraju biti ispisani na takav način i takvim sredstvom da se ne mogu mijenjati i brisati.

8.3. Zapisnik o uzorkovanju

Za svako uzimanje uzorka gnojiva, za kontrolu kakvoće u inspekcijske svrhe, poljoprivredni inspektor sastavlja zapisnik u koji se upisuju podaci:

- naziv i tip gnojiva,
- porijeklo gnojiva (naziv proizvođača, uvoznika i prodavača),
- deklaracija i dokumenti koji u transportu prate gnojivo,
- način pakiranja, broj pakiranja, količina gnojiva koju uzorak predstavlja kao i broj jednokratnih uzoraka,
- mjesto na kojem je uzet uzorak (adresa skladišta ili registarski broj vozila),
- datum uzimanja i oznaka uzorka,
- metoda po kojoj je uzet uzorak sukladno Dodatku IV. A. ovoga Pravilnika,
- osoba kod koje je uzorak uzet,
- specifične okolnosti prilikom uzimanja uzorka (ukoliko su postojale).

Zapisnik se sastavlja u dva primjerka od kojih se jedan dostavlja pravnoj ili fizičkoj osobi kod koje je uzorak uzet, a drugi primjerak poljoprivredni inspektor zadržava za sebe.

8.4. Šifriranje uzoraka

Poljoprivredni inspektor dostavlja uzorak ovlaštenom laboratoriju na analizu pod šifrom, uz dopis kojim se označavaju naziv i tip gnojiva i specifikacija za provedbu analize.

Skidanje etikete s uzorka i šifriranje uzorka obavlja se u prisutnosti drugog poljoprivrednog inspektora.

O šifriranju uzorka uzetog u inspekcijskom postupku sastavlja se zapisnik o šifriranju uzorka koji mora sadržavati:

- naziv pravne ili fizičke osobe kod koje je uzet uzorak,
- naziv i tip gnojiva,
- naziv i sadržaj hranjiva,
- oznaka (klasa, urbroj i datum) Zapisnika o uzimanju uzorka,
- popis službenih osoba koje su prisustvovala šifriranju uzorka.

Originalne etikete čuvaju se u prilogu Zapisnika o šifriranju uzoraka uzetih u inspekcijskom postupku.

Zapisnik o šifriranju uzoraka uzetih u inspekcijskom postupku predstavlja službenu tajnu.

8.5. Odredište uzorka

Poljoprivredni inspektor jedan uzorak šalje u ovlaštenu laboratorij radi kontrole kakvoće gnojiva u inspekcijske svrhe, drugi uzorak čuva 90 dana radi ponovne analize, a treći uzorak dostavlja se nadziranoj pravnoj ili fizičkoj osobi kod koje je uzorak uzet.

8.6. Rezultat analize

Ovlašteni laboratorij dužan je u roku od 15 dana od prijema uzorka izvršiti analizu kakvoće gnojiva u inspekcijske svrhe i inspektoru poslati Rezultat analize koji se sastoji od Izvještaja i Mišljenja.

Rezultat analize se sastavlja u tri primjerka od kojih se dva dostavljaju poljoprivrednom inspektoru koji je uzeo uzorak, a treći primjerak ovlaštenu laboratorij zadržava za sebe.

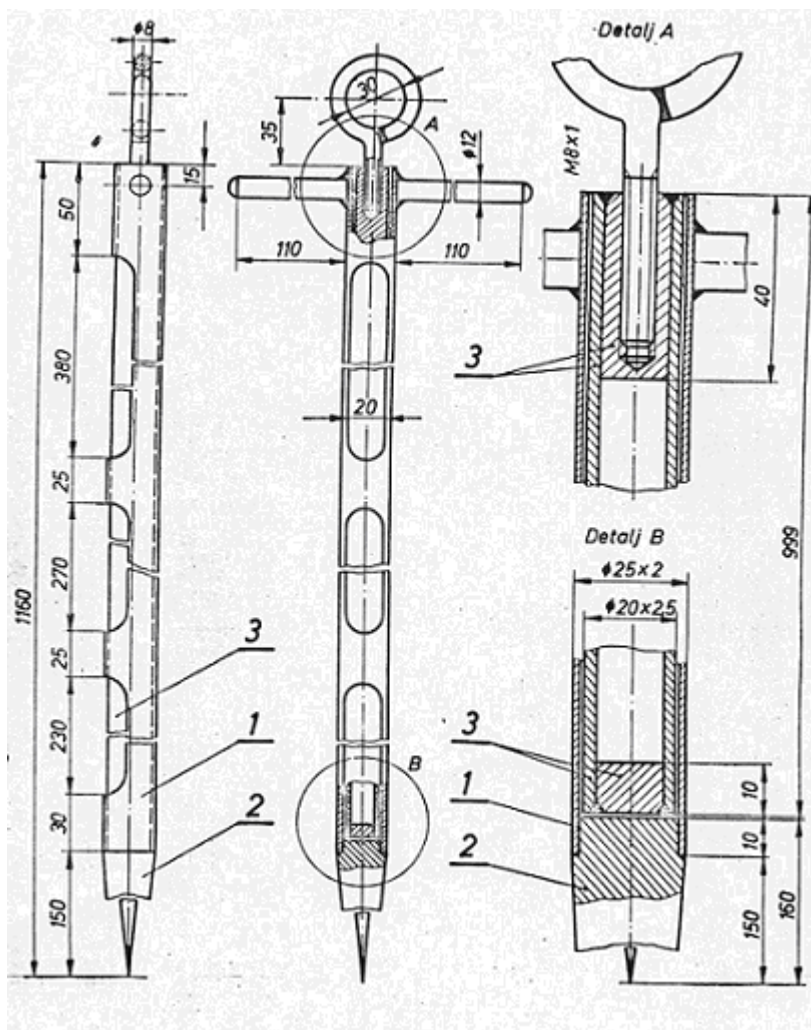
Ukoliko Rezultat analize ovlaštene institucije pokazuje nedozvoljeno odstupanje od propisanih vrijednosti inspektor šalje treći uzorak i Rezultat analize ovlaštene institucije proizvođaču ili uvozniku gnojiva.

Ako se stranka u postupku nadzora ne slaže s Rezultatom analize može u roku od 15 dana od prijema Rezultata analize zahtijevati ponovnu analizu koja se obavlja u drugom ovlaštenom laboratoriju, a analizi može prisustvovati ovlaštenu predstavnik pravne ili fizičke osobe čiji se uzorak analizira.

Ponovnu analizu može zahtijevati i inspektor.

Rezultat ponovne analize je konačan i mjerodavan za donošenje odgovarajućeg rješenja prema odgovornim pravnim i fizičkim osobama te se može pobijati samo pod uvjetima i načinima propisanim za pobijanje javnih isprava.

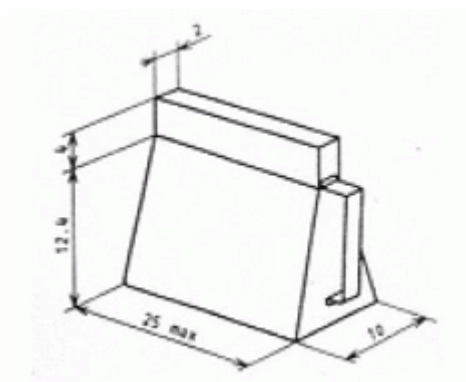
Slika 6. SONDA ZA UZORKOVANJE



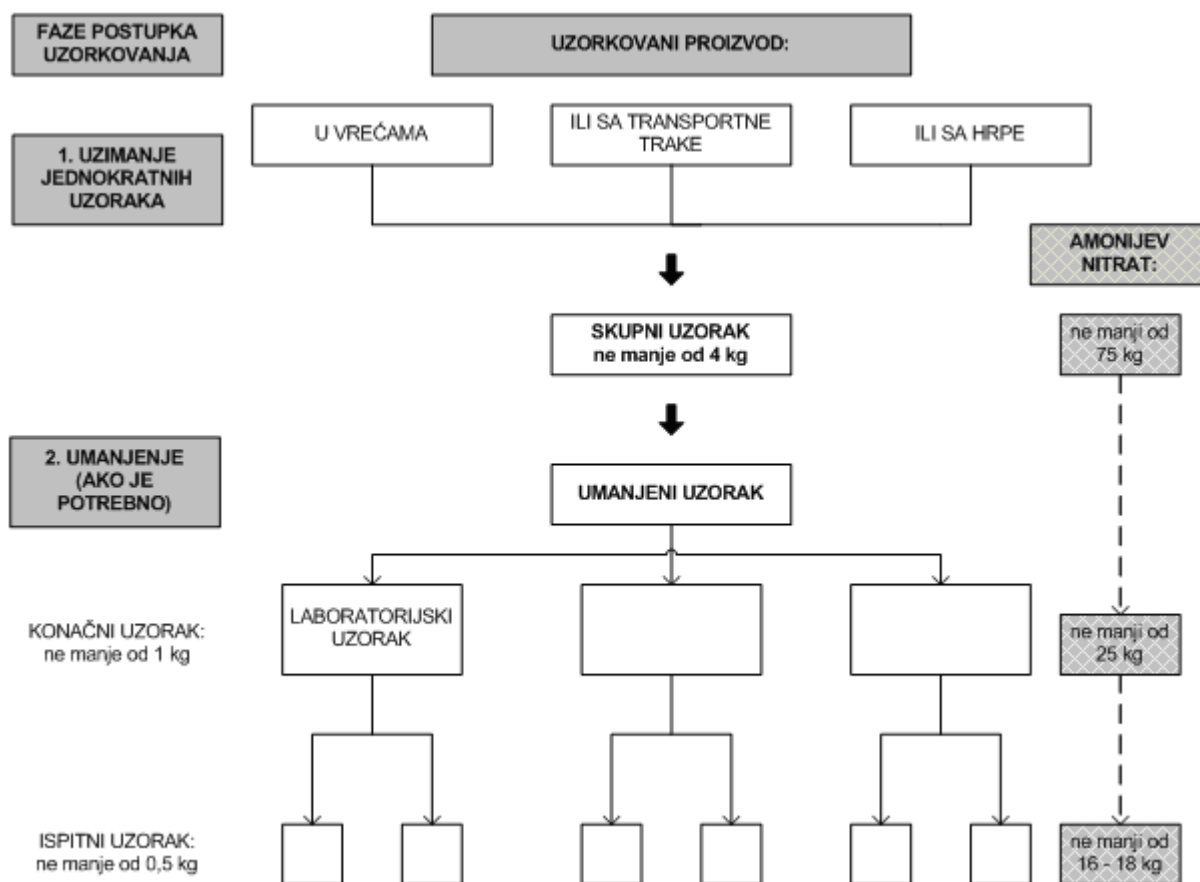
Opis Slike 6.:

1. tijelo sonde
2. šiljak
3. potisni klip

Slika 7. POSUDA ZA UZORKOVANJE S POKRETNE TRAKE



Slika 8. SHEMATSKI PRIKAZ PROCESA UZORKOVANJA



B. METODE ZA ANALIZU GNOJIVA

Općenite primjedbe

LABORATORIJSKA OPREMA

U opisima metoda općenita laboratorijska oprema nije precizno definirana, osim datih veličina tikvica i pipeta. U svakom slučaju laboratorijski pribor mora biti dobro očišćen, naročito kad se radi o određivanju malih količina elemenata.

PROVJERA

Prije analize potrebno je osigurati ispravnost aparature, ispravno provođenje analitičkih tehnika i upotrebu kemijskih spojeva poznatog sastava tamo gdje je to potrebno (npr. amonijev sulfat, mono kalijev fosfat, itd.). Unatoč tome, rezultati analiziranih gnojiva mogu ukazivati na pogrešan kemijski sastav ako analitičke tehnike nisu strogo primjenjene. S druge strane, broj određivanja je iskustven i odnosi se na proizvode složenog kemijskog sastava. Preporuča se da gdje je moguće, laboratoriji koriste standardna referentna gnojiva točno određenog sastava.

Općenite odredbe o metodama analiziranja umjetnih gnojiva

1. REAGENSI

Osim ako nije drugačije utvrđeno metodom analize svi reagensi moraju biti čistoće p.a. Ako

se analiziraju mikrohranjiva čistoća reagensa mora biti provjerena pomoću slijepe probe. Ovisno o dobivenom rezultatu možda će biti potrebno provesti daljnje pročišćavanje.

2. VODA

Kada postupci otapanja, razrjeđenja, ispiranja ili pranja navedeni u metodama analize ne utvrđuju prirodu otapala ili razrjeđivača, podrazumijeva se upotreba vode. Voda mora biti demineralizirana ili destilirana. U posebnim slučajevima, kako je navedeno u metodi analize, takvu se vodu treba podvrgnuti posebnom procesu pročišćavanja.

3. LABORATORIJSKA OPREMA

S obzirom na opremu koja se inače koristi u kontrolnim laboratorijima, uređaji opisani u metodama analize ograničeni su na posebne instrumente i aparature ili na pribor koji udovoljava specifičnim zahtjevima. Takva oprema mora biti besprijekorno čista, prije svega ako se radi o određivanju malih količina. Laboratorij mora osigurati ispravnost odmjernog staklenog posuđa koje odgovara uvjetima odgovarajućih metroloških normi.

Metoda 1.

PRIPREMA UZORKA ZA ANALIZU

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak pripreme uzorka za analizu uzetog iz konačnog uzorka.

2. NAČELO

Pripremu konačnog uzorka zaprimljenog u laboratorij čini niz radnji, uobičajeno je prosijavanje, mljevenje i miješanje, koje se provode na način da:

- s jedne strane, najmanja izvagana količina utvrđena metodama analize bude reprezentativna kad se radi o laboratorijskom uzorku,
- s druge strane, finoća gnojiva ne smije štetno utjecati na njegovu topivost u različitim ekstrakcijskim sredstvima.

3. PRIBOR

Razdjeljivač uzoraka (alternativno)

Sita veličine očica od 0,2 i 0,5 mm

Boce od 250 ml, s čepom

Porculanski tučak i tarionik ili laboratorijski mlin.

4. IZBOR POSTUPKA KOJI ĆE SE KORISTITI

Prethodna napomena

Ako je proizvod prepoznatljiv, potrebno je zadržati samo reprezentativni dio konačnog uzorka.

4.1. Konačni uzorci koji se ne smiju usitnjavati

Kalcijev nitrat, kalcijev magnezijev nitrat, natrijev nitrat, čilska salitra, kalcijev cijanamid, dušični kalcijev cijanamid, amonijev sulfat, amonijski nitrati s više od 30% N, urea, bazična troska, djelomično topivi prirodni fosfat, taloženi dehidratizirani dikalcijev fosfat, kalcinirani fosfat, aluminijev kalcijev fosfat, meki mljeveni sirovi fosfat.

4.2. Konačni uzorci koji se moraju razdijeliti, a jedan se dio mora usitniti

To su proizvodi na kojima se provede stanovita određivanja bez prethodnog usitnjavanja (primjerice finoća mljevenja) i ostala određivanja nakon mljevenja. Oni uključuju sva složena gnojiva koja sadrže sljedeće fosfatne sastojke: bazičnu trosku, aluminijev kalcijev fosfat, kalcinirani fosfat, meki mljeveni sirovi fosfat i djelomično otopljeni sirovi fosfat. U tu svrhu

konačni uzorak se podijeli, po mogućnosti na dva jednaka dijela, korištenjem razdjeljivača ili četvrtanjem.

4.3. Konačni uzorci na kojima se određivanja provode na usitnjenom proizvodu

Potrebno je usitniti samo reprezentativni dio konačnog uzorka. To su sva ostala gnojiva s popisa koja se ne mogu naći pod točkama 4.1. i 4.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

5. METODA

Dio konačnog uzorka iz točke 4.2. i 4.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika brzo prosijati kroz sito veličine otvora 0,5 mm. Ostatak se grubo usitni tako da se dobije proizvod koji ima minimalan broj finih čestica, a zatim se isti ponovo prosije. Usitnjavanje se mora obavljati u takvim uvjetima da ne dođe do znatnog zagrijavanja tvari. Postupak se ponavlja onoliko puta koliko je potrebno sve dok ostatka više nema i mora se obaviti što je brže moguće da se spriječi svako povećanje ili smanjenje sastavnih dijelova (vode, amonijaka). Ukupan usitnjeni i prosijani uzorak stavlja se u čistu bocu koja se može začepiti.

Prije svakog vaganja za provođenje analize čitav se uzorak mora dobro promiješati.

6. POSEBNI SLUČAJEVI

(a) Gnojiva koja sadrže mješavinu nekoliko kategorija kristala

U ovom slučaju često dolazi do razdvajanja. Stoga je iznimno važno uzorak smrviti i propustiti kroz sito veličine očica 0,200 mm. Na primjer: mješavine amonijevog fosfata i kalijevog nitrata. Kad se radi o takvim proizvodima preporuča se usitnjavanje čitavog konačnog uzorka.

(b) Ostatak koji je teško usitniti i koji ne sadrži hranjive tvari

Izvagati ostatak i voditi računa o njegovoj masi prilikom izračunavanja konačnog rezultata.

(c) Proizvodi koji se raspadaju uslijed zagrijavanja

Usitnjavanje mora biti izvedeno na takav način da se izbjegne svako zagrijavanje. U ovom slučaju za usitnjavanje je poželjno koristiti tarionik. Na primjer: složena gnojiva koja sadrže kalcijev cijanamid i ureu.

(d) Proizvodi koji su izuzetno vlažni ili usitnjavanjem postaju vlažni

Radi osiguravanja homogenosti, treba odabrati sito s najmanjom veličinom očica koja dopušta usitnjavanje grudica ručno ili pomoću tučka. To može biti slučaj s mješavinama čiji određeni sastojci sadrže kristalnu vodu.

Metode 2. DUŠIK

Metoda 2.1.

ODREĐIVANJE AMONIJSKOG DUŠIKA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje amonijskog dušika.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na sva dušična gnojiva uključujući kompleksna gnojiva u kojima se dušik nalazi isključivo u obliku amonijevih soli ili amonijevih soli s nitratima.

Metoda nije primjenjiva za gnojiva koja sadrže ureu, cijanamid ili druge organsko dušične spojeve.

4.2. Otopina sumporne kiseline: 0,1 mol/l c (1/2 H ₂ SO ₄) = 0,1 mol/l	}	za varijantu a
4.3. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida (bez karbonata): 0,1 mol/l		
4.4. Otopina sumporne kiseline: 0,2 mol/l c (1/2 H ₂ SO ₄) = 0,2 mol/l	}	za varijantu b (vidjeti napomenu 2)
4.5. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida (bez karbonata): 0,2 mol/l		
4.6. Otopina sumporne kiseline: 0,5 mol/l c (1/2 H ₂ SO ₄) = 0,5 mol/l	}	za varijantu c (vidjeti napomenu 2)
4.7. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida (bez karbonata): 0,5 mol/l		

4.8. Otopina natrijevog hidroksida približno 30% NaOH (d₂₀ = 1,33 g/ml) bez amonijaka

4.9. Otopina indikatora

4.9.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metilnog crvenila u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i dopuniti do jedne litre vodom.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i dopuniti do jedne litre.

Pomiješati jedan volumen otopine A s dva volumena otopine B.

Indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj i zelen u lužnatoj otopini. Upotrijebiti 0,5 ml (10 kapi) ove otopine indikatora.

4.9.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95% etanola. Dopuniti do 100 ml vodom i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator može se koristiti (4 do 5 kapi) umjesto ranije navedenog.

4.10. Kamenčići za reguliranje vrenja oprani u klorovodičnoj kiselini i kalcinirani.

4.11. Amonijev sulfat za analize

5. OPREMA

5.1. Aparatura za destilaciju sastoji se od tikvice odgovarajućeg volumena s okruglim dnom spojene na hladilo sa hvatačem kapi.

Napomena 1

Različiti tipovi opreme koji se preporučuju i izrađuju za ovo određivanje prikazani su na slikama 6, 7, 8, 9.

5.2. Pipete od 10, 20, 25, 50, 100 i 200 ml

5.3. Odmjerna tikvica 500 ml

5.4. Rotacijska mućkalica (35 do 40 okretaja u minuti)

6. PRIPREMA UZORAKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. METODA ANALIZE

7.1. PRIPREMA OTOPINE

Odrediti topivost uzorka u vodi na sobnoj temperaturi u omjeru 2% (m/v). Odvagati 5, 7 ili 10 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,001 g prema vrijednostima iz Tablice 4. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika i staviti u odmjernu tikvicu od 500 ml. Prema rezultatu testa topivosti postupiti kako slijedi:

a) Proizvodi potpuno topivi u vodi

U tikvicu dodati dovoljnu količinu vode da se uzorak otopi, promiješati, a kada je potpuno otopljeno dopuniti tikvicu vodom i promućkati.

b) Proizvodi koji nisu potpuno topivi u vodi

U tikvicu dodati 50 ml vode i 20 ml klorovodične kiseline (4.1.) i promiješati. Ostaviti stajati dok ne prestane razvijanje ugljičnog dioksida. Dodati 400 ml vode i mućkati pola sata na rotacijskoj mućkalici (5.4.). Dopuniti volumen vodom, promućkati i filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu.

7.2. ANALIZA OTOPINE

Prema izabranoj varijanti u tikvicu za hvatanje destilata staviti volumen standardne otopine sumporne kiseline kao što je navedeno u Tablici 7. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Dodati odgovarajuću količinu izabranog indikatora (4.9.1. ili 4.9.2.) i po potrebi vode do volumena 50 ml. Kraj produžne cijevi hladila mora biti uronjen ispod razine otopine.

Odpipetirati alikvot⁽¹⁰⁾ bistre otopine kao što je navedeno u Tablici 7. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika i staviti u destilacijsku tikvicu aparature. Dodati vodu da se dobije ukupni volumen 350 ml i nekoliko kamenčića za reguliranje vrenja.

Spojiti aparaturu za destilaciju i poduzeti potrebne mjere opreza da se spriječi gubitak amonijaka. U destilacijsku tikvicu dodati 10 ml koncentrirane otopine natrijevog hidroksida (4.8.) ili 20 ml u slučaju kada se koristi 20 ml klorovodične kiseline (4.1.) za otapanje ispitnog uzorka. Postepeno zagrijavati tikvicu da se izbjegne jako vrenje. Kada počne vrenje destilirati u obrocima oko 100 ml za 10 – 15 minuta tako da ukupni volumen destilata bude oko 250 ml⁽¹¹⁾. Kada je sav amonijak predestiliran spustiti tikvicu za hvatanje destilata tako da vrh nastavka hladila bude iznad površine tekućine.

Provjeriti sljedeći destilat pomoću odgovarajućeg reagensa kako bi bili sigurni da je sav amonijak izdestilirao. Vrh hladila isprati s malo vode, a suvišak kiseline titrirati standardnom otopinom natrijevog ili kalijevog hidroksida propisanog za odabranu varijantu (vidjeti napomenu 2).

Napomena 2

Različite koncentracije standardnih otopina mogu se koristiti za retitraciju pod uvjetom da njihov volumen ne bude veći od 40-45 ml.

7.3. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu pod istim uvjetima i uzeti je u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. PROVJERA

Prije izvođenja analize prekontrolirati ispravnost aparature i primjenu metode koristeći alikvotni dio svježe pripremljene otopine amonijevog sulfata (4.11.) koja sadrži maksimalnu količinu dušika u izabranoj varijanti.

(10) Količina amonijskog dušika sadržana u alikvotnom dijelu uzetom u skladu s Tablicom 4. bit će oko:

- 0,05 g za varijantu a
- 0,10 g za varijantu b
- 0,20 g za varijantu c

(11) Hladilo mora biti tako regulirano da se osigura neprekidni protok kondenzata. Destilacija treba biti završena za 30 do 40 minuta.

8. PRIKAZ REZULTATA

Rezultat analize izraziti kao postotak amonijskog dušika u gnojivu uzetog za analizu.

9. DODATAK

Kao što je navedeno u napomeni 1 točke 5.1. Metode 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Slike 9, 10, 11 i 12 upućuju na izvedbe različitih tipova aparatura koje se koriste u ovoj Metodi.

Tablica 7.: Određivanje amonijskog dušika, amonijskog i nitratnog dušika u gnojivima
Tablica prikazuje odvage, razrjeđenja i izračunavanje za izvođenje svake od varijanti a, b i c Metode.

Varijanta a

Približno maksimalna količina dušika za destilaciju: 50 mg.

Sumporna kiselina 0,1 mol/l [$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$] u tikvici za hvatanje destilata: 50 ml.

Retitracija s NaOH ili KOH 0,1 mol/l.

DEKLARIRANI SADRŽAJ (%N)	IZNOS ODVAGE (g)	RAZRJEĐENJE (ml)	OTOPINA UZORKA ZA DESTILACIJU (ml)	PRIKAZ REZULTATA ⁽¹²⁾ [%N=(50-A)xF]
0-5	10	500	50	(50-A)x0,14
5-10	10	500	25	(50-A)x0,28
10-15	7	500	25	(50-A)x0,40
15-20	5	500	25	(50-A)x0,56
20-40	7	500	10	(50-A)x1,00

⁽¹²⁾ Formula za izražavanje rezultata:

– 50 ili 35 = ml standardne otopine sumporne kiseline stavljeni u tikvicu za hvatanje destilata

– A = ml natrijevog ili kalijevog hidroksida upotrebljeni na retitraciju

– F = broj koji uključuje težinu, razrjeđenje, alikvotni dio otopine uzorka za destilaciju i volumetrijski ekvivalent

Varijanta b

Približno maksimalna količina dušika za destilaciju: 100 mg.

Sumporna kiselina 0,2 mol/l [$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/l}$] u tikvici za hvatanje destilata: 50 ml.

Retitracija s NaOH ili KOH 0,2 mol/l

DEKLARIRANI SADRŽAJ (%N)	IZNOS ODVAGE (g)	RAZRJEĐENJE(ml)	OTOPINA UZORKA ZA DESTILACIJU (ml)	PRIKAZ REZULTATA ⁽¹⁰⁾ [%N = (50-A)xF]
0-5	10	500	100	(50-A)x0,14
5-10	10	500	50	(50-A)x0,28
10-15	7	500	50	(50-A)x0,40
15-20	5	500	50	(50-A)x0,56

20-40	7	500	20	$(50-A) \times 1,00$
-------	---	-----	----	----------------------

Varijanta c

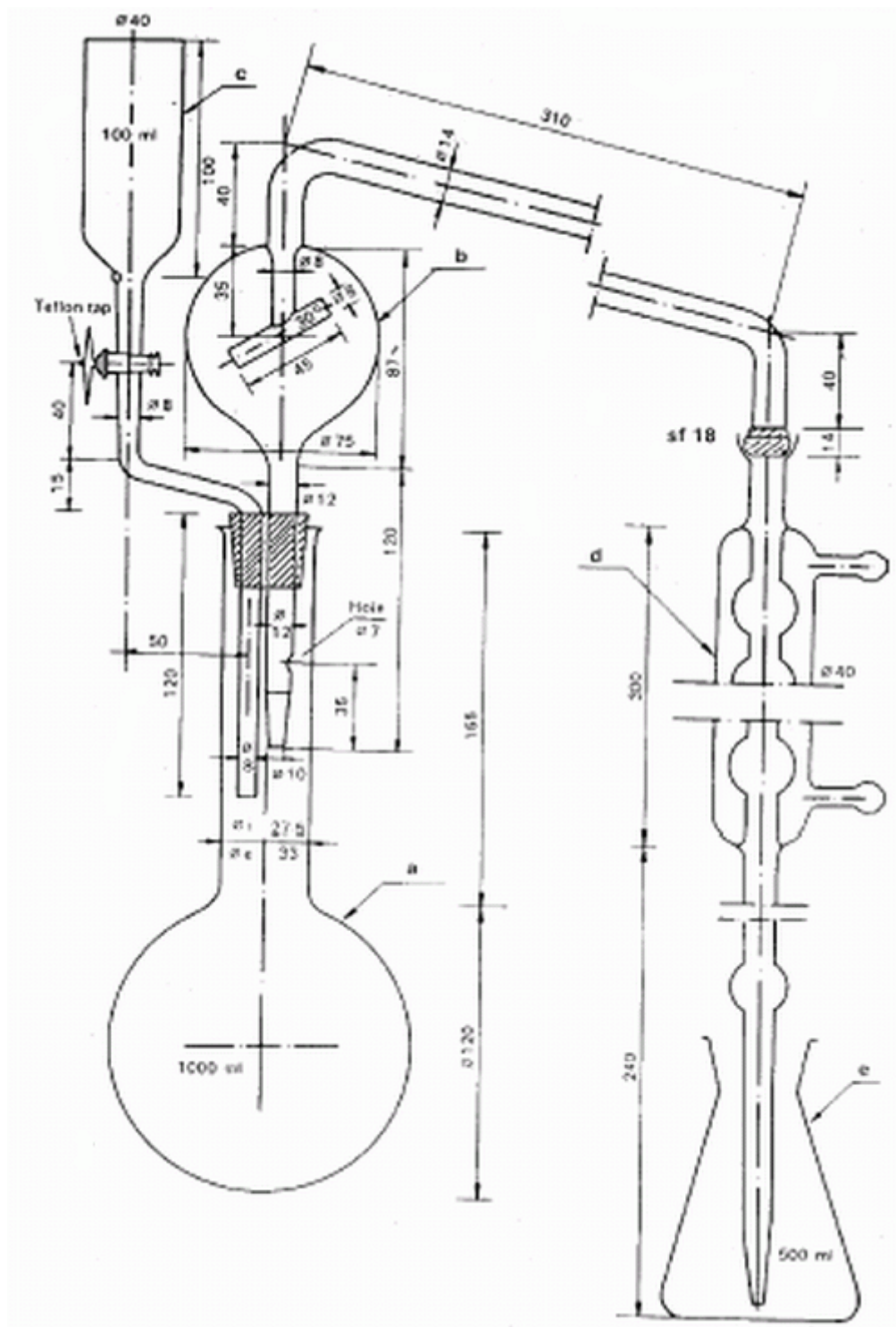
Približno maksimalna količina dušika za destilaciju: 200 mg.

Sumporna kiselina 0,5 mol/l [$c(1/2 \text{ HSO}) = 0,5 \text{ mol/l}$] u tikvici za hvatanje destilata: 35 ml.

Retitracija s NaOH ili KOH 0,5 mol/l.

DEKLARIRANI SADRŽAJ (%N)	IZNOS ODVAGE (g)	Razrjeđenje (ml)	OTOPINA UZORKA ZA DESTILACIJU (ml)	PRIKAZ REZULTATA ⁽¹⁰⁾ [%N = $(50-A) \times F$]
0-5	10	500	200	$(35-A) \times 0,175$
5-10	10	500	100	$(35-A) \times 0,350$
10-15	7	500	100	$(35-A) \times 0,500$
15-20	5	500	100	$(35-A) \times 0,700$
20-40	5	500	50	$(35-A) \times 1,400$

Slika 9.

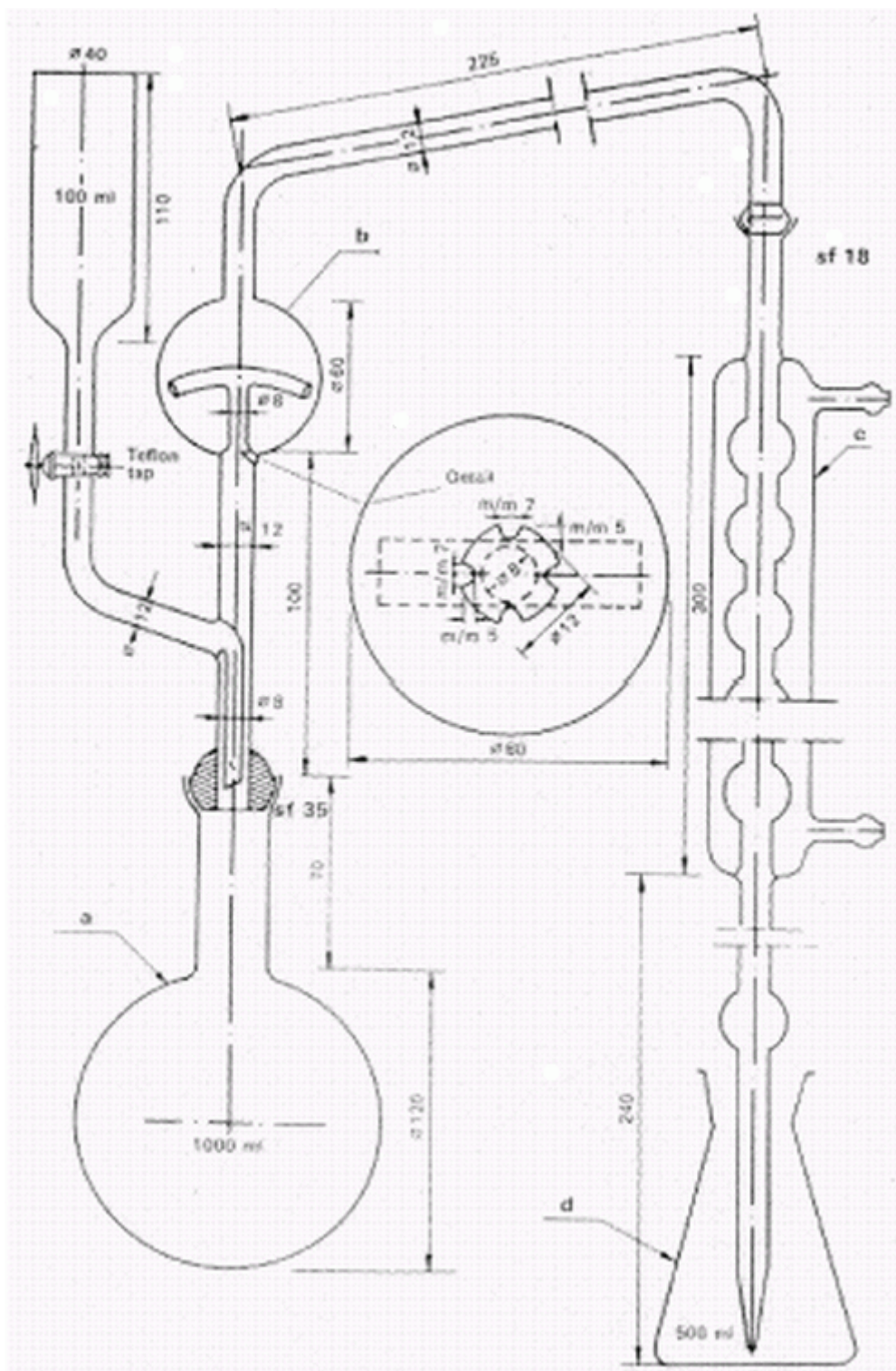


Opis Slike 9.:

- a) Tikvica s okruglim dnom dugog vrata volumena 1000 ml.
- b) Destilacijska cijev s hvatačem kapi spojena na hladilo kuglastim spojem (No 18) (kuglasti spoj može biti zamjenjen odgovarajućim gumenim spojem)
- c) Lijevak s teflonskim pipcem za dodatak natrijevog hidroksida (pipac može biti zamjenjen s gumenim spojem sa štipaljkom).
- d) Hladilo sa šest kugli s okruglim spojem (No 18) na ulazu, a na izlazu spojen sa staklenom produženom cijevi pomoću gumenog spoja (kada je destilacijska cijev u sredini spojena

gumenom cijevi kuglični spoj može biti zamjenjen s odgovarajućim gumenim čepom).
 e) Tikvica od 500 ml za hvatanje destilata.
 Aparatura je izrađena od bor silikatnoga stakla.

Slika 10.

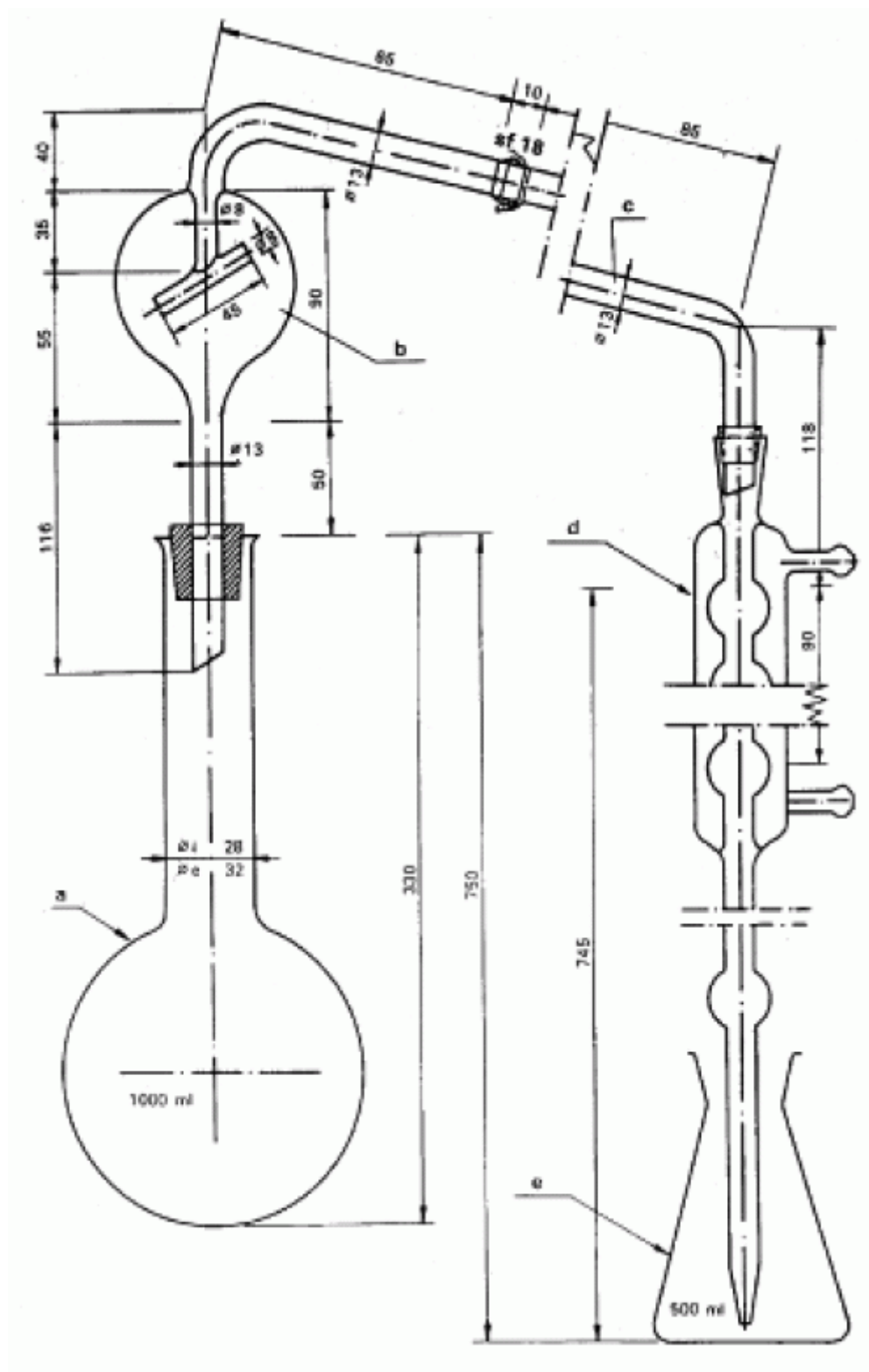


Opis Slike 10.:

- a) Tikvica s okruglim dnom dugog vrata volumena 1000 ml s kuglastim spojem (No 35).
- b) Destilacijska cijev s hvatačem kapi spojena kuglastim spojem (No 35) na ulazu i kuglastim spojem (No 18) na izlazu, sa strane spojena lijevkom s teflonskim pipcem za dodavanje natrijevog hidroksida.
- c) Hladilo sa šest kugli s okruglim spojem (No 18) na ulazu, a na izlazu spojeno sa staklenom produženom cijevi pomoću gumenog spoja.
- d) Tikvica do 500 ml za hvatanje destilata.

Aparatura je izrađena od bor silikatnoga stakla.

Slika 11.

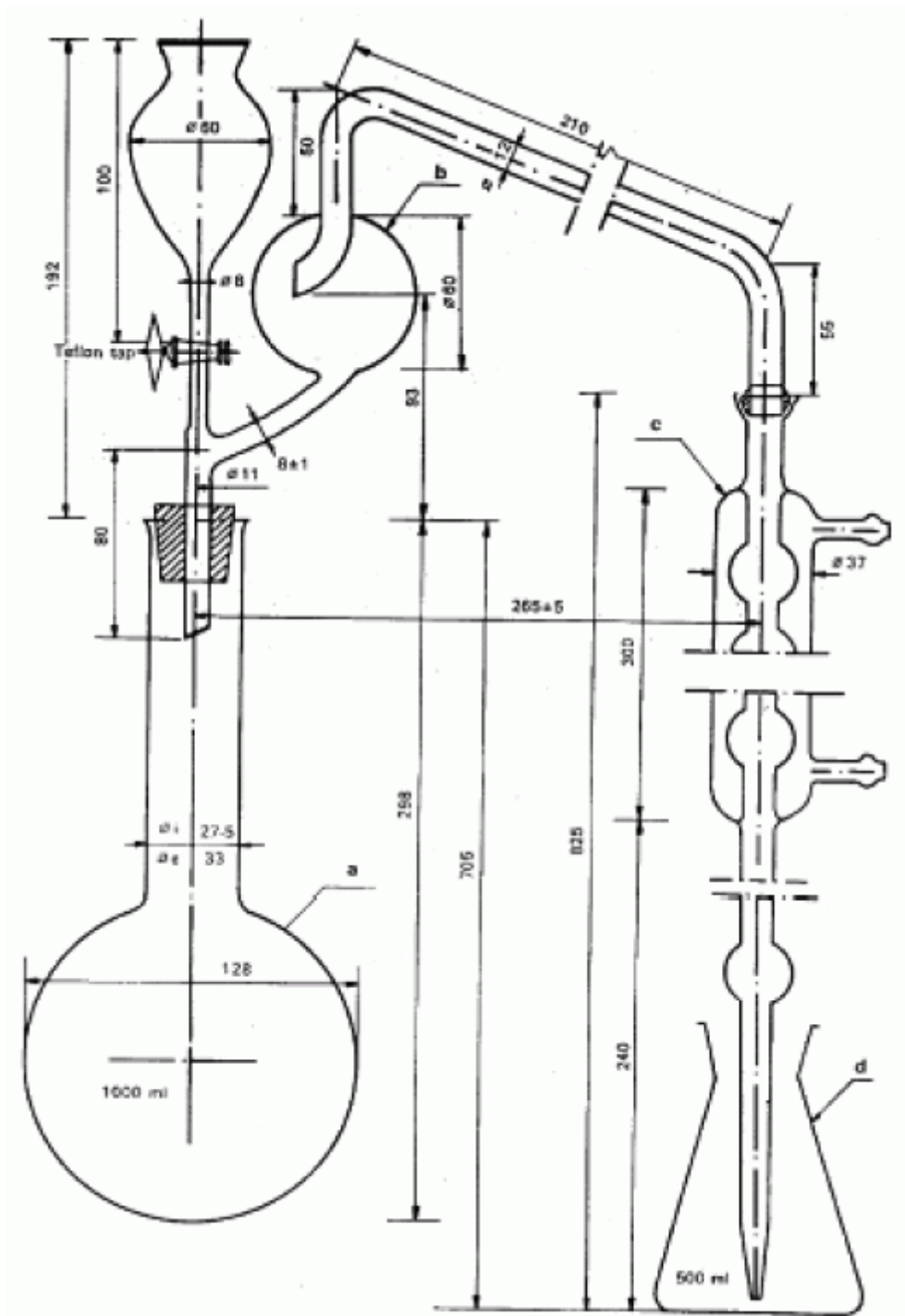


Opis Slike 11.:

- a) Tikvica s okruglim dnom dugog vrata volumena 750 ili 1000 ml.
- b) Destilacijska cijev s hvatačem kapi kuglastog spoja (No 18) na izlazu.
- c) Koljenasta cijev s kuglastim spojem (No 18) na ulazu i konusom za kapanje na izlazu (destilacijska cijev može biti spojena gumenom cijevi umjesto kuglastog spoja).

- d) Hladilo sa šest kugli spojeno na izlazu sa staklenom cijevi pomoću malog gumenog spoja
 e) Tikvica od 500 ml za hvatanje destilata.
 Aparatura je izrađena od bor silikatnoga stakla.

Slika 12.



Opis Slike 12.:

- a) Tikvica s okruglim dnom dugog vrata volumena 1000 ml sa zvonastim rubom
 b) Destilacijska cijev s hvatačem kapi spojena kuglastim spojem (No 18) na izlazu, a sa strane povezana lijevkom s teflonskim pipcem za dodatak natrijevog hidroksida (prikladni gumeni

čep može biti korišten umjesto kuglastog spoja, pipac može biti zamjenjen gumenim spojem s prikladnom stezaljkom)

c) Hladilo sa šest kugli sa okruglim spojem (No 18) na ulazu, a na izlazu spojeno sa staklenom produženom cijevi preko gumenog spoja (kada je destilacijska cijev u sredini spojena gumenom cijevi kuglasti spoj može biti zamjenjen s prikladnim gumenim čepom)

d) Tikvica od 500 ml za hvatanje destilata

Aparatura je izrađena od bor silikatnoga stakla.

Metode 2.2.

ODREĐIVANJE NITRATNOG I AMONIJSKOG DUŠIKA

Metoda 2.2.1.

ODREĐIVANJE NITRATNOG I AMONIJSKOG DUŠIKA PREMA ULSCHU

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje nitratnog i amonijskog dušika redukcijom prema Ulschu.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za sva dušična gnojiva uključujući kompleksna gnojiva u kojima se dušik nalazi isključivo u nitratnom obliku ili u amonijskom i nitratnom obliku.

3. NAČELO

Redukcija nitrata i nitrita u amonijak sa željezom u kiseloj sredini i istiskivanje tako dobivenog amonijaka destilacijom s dodatkom natrijevog hidroksida u suvišku te određivanje dobivenog amonijaka u poznatom volumenu standardne otopine sumporne kiseline. Titracija viška sumporne kiseline sa standardnom otopinom natrijevog ili kalijevog hidroksida.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda bez ugljičnog dioksida i svih dušičnih spojeva

4.1. Razrijeđena otopina klorovodične kiseline: pomiješati jedan volumen HCl ($d_{20}=1,18$ g/ml) s jednim volumenom vode

4.2. Otopina sumporne kiseline: 0,1 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)=0,1 \text{ mol/l}$

4.3. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida (bez karbonata): 0,1 mol/l

4.4. Otopina sumporne kiseline, približno 30% H_2SO_4 (m/v), bez amonijaka

4.5. Željezo u prahu reducirano vodikom (količina željeza mora biti dovoljna za redukciju najmanje 0,05 g nitratnog dušika)

4.6. Otopina natrijevog hidroksida, približno 30% NaOH ($d_{20}=1,33$ g/ml), bez amonijaka

4.7. Otopina indikatora

4.7.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1g metilnog crvenila u 37 ml 0,1 mol/l otopine natrijevog hidroksida i dopuniti do jedne litre vodom.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i dopuniti do jedne litre.

Pomiješati jedan volumen otopine A s dva volumena otopine B.

Indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj i zelen u lužnatoj otopini. Upotrijebiti 0,5 ml (10 kapi) otopine.

4.7.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95%-nog etanola. Dopuniti do 100 ml s vodom i filtrirati ako je potrebno.

Ovaj indikator se može koristiti (4 – 5 kapi) umjesto gore navedenog.

4.8. Kamenčići za reguliranje vrenja oprani u klorovodičnoj kiselini i kalcinirani.

4.9. Natrijev nitrat za analizu.

5. OPREMA

Vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. METODA ANALIZE

7.1. PRIPREMA OTOPINE

Prema Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7.2. POSTUPAK

U tikvicu za hvatanje destilata staviti točno izmjerenu količinu od 50 ml standardne otopine sumporne kiseline kao što je navedeno u Tablici 7. Metode 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika (varijanta a) i dodati odgovarajuću količinu otopine indikatora 4.7.1 ili 4.7.2. Kraj produžne cijevi hladila mora biti uronjen ispod razine standardne otopine kiseline u tikvici za hvatanje destilata.

Odpipetirati alikvot bistre otopine kao što je navedeno u Tablici 7., varijanta a, Metode 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika i staviti u destilacijsku tikvicu aparature. Dodati 350 ml vode, 20 ml 30%-tne otopine sumporne kiseline (4.4.), promućkati i dodati 5 g reduciranog željeza (4.5.). Isprati grlo tikvice s nekoliko mililitara vode i staviti na grlo tikvice stakleni lijevak dugog vrata. Grijati na vodenoj kupelji oko jedan sat te isprati stakleni lijevak s nekoliko mililitara vode.

Poduzeti potrebne mjere opreza da se izbjegnu gubici amonijaka, u destilacijsku tikvicu dodati 50 ml koncentrirane otopine natrijevog hidroksida (4.6.), ili u slučaju kada se za otapanje uzorka koristi 20 ml klorovodične kiseline (1+1) (4.1.) dodati 60 ml koncentrirane otopine natrijevog hidroksida (4.6.). Spojiti aparaturu za destilaciju. Destilirati amonijak prema postupku opisanom u Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7.3. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu (izostaviti uzorak) pod istim uvjetima i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. PROVJERA

Prije analize prekontrolirati ispravnost aparature i primjenjenu metode koristeći alikvotni dio svježe pripremljene otopine natrijevog nitrata (4.9.) koja sadrži 0,045 do 0,050 g dušika.

8. PRIKAZ REZULTATA

Rezultat analize izraziti kao postotak nitratnog dušika ili zajedno, amonijskog i nitratnog dušika u gnojivu uzetog za analizu.

Metoda 2.2.2.

ODREĐIVANJE NITRATNOG I AMONIJSKOG DUŠIKA PREMA ARNDU

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje nitratnog i amonijskog dušika redukcijom prema Arndu (prilagođeno za svaku od varijanti a, b i c).

2. PODRUČJE PRIMJENE

Prema Metodi 2.2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Redukcija nitrata i nitrita u amonijak u neutralnoj vodenoj otopini pomoću legure metala sastava 60% Cu i 40% Mg (Arndova legura) uz prisutnost magnezijevog klorida (MgCl_2). Destilacija amonijaka i određivanje dobivenog amonijaka u poznatom volumenu standardne otopine sumporne kiseline. Titracija viška kiseline sa standardnom otopinom natrijevog ili kalijevog hidroksida.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda bez ugljičnog dioksida i svih dušičnih spojeva.

4.1. Razrijeđena otopina klorovodične kiseline: pomiješati jedan volumen HCl ($d_{20}=1,18$ g/ml) s jednim volumenom vode

4.2. Otopina sumporne kiseline: 0,1 mol/l $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$	}	za varijantu a
4.3. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida bez karbonata: 0,1 mol/l		
4.4. Otopina sumporne kiseline: 0,2 mol/l $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/l}$	}	za varijantu b vidjeti napomenu 2, Metode 1.
4.5. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida bez karbonata: 0,2 mol/l		
4.6. Otopina sumporne kiseline: 0,5 mol/l $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)=0,5 \text{ mol/l}$	}	za varijantu c vidjeti napomenu 2, Metode 1.
4.7. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida bez karbonata: 0,5 mol/l		

4.8. Otopina natrijevog hidroksida: približno 2 mol/l

4.9. Arndova legura za analizu: prah mora proći kroz sito veličine očica manje od 1 mm²

4.10. Otopina magnezijevog klorida 20%

Otopiti 200 g magnezijevog klorida ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) u približno 600 ili 700 ml vode u tikvici od jedne litre s ravnim dnom. Za sprečavanje pjenjenja dodati 15 g magnezijevog sulfata ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$).

Nakon otapanja dodati 2 g magnezijevog oksida i nekoliko kamenčića za reguliranje vrenja i kuhanjem koncentrirati suspenziju na 200 ml tako da se istisne sav amonijak iz reagensa. Ohladiti, dopuniti do jedne litre i filtrirati.

4.11. Otopina indikatora

4.11.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1g metilnog crvenila u 37 ml 0,1 mol/l otopine natrijevog hidroksida i dopuniti do jedne litre vodom.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i dopuniti do jedne litre.

Pomiješati jedan volumen otopine A s dva volumena otopine B.

Indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj i zelen u lužnatoj otopini. Upotrijebiti 0,5 ml (10 kapi) otopine.

4.11.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95%-tnog etanola. Dopuniti do 100 ml vodom i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator se može koristiti (4-5 kapi) umjesto gore navedenog.

4.11.3. Otopina indikatora kongo crvenila

Otopiti 3 g kongo crvenila u jednoj litri tople vode i filtrirati poslije hlađenja ako je potrebno. Ovaj indikator se može upotrijebiti umjesto dva gore navedena za neutralizaciju kiselih ekstrakata prije destilacije, uz upotrebu 0,5 ml indikatora za neutralizaciju 100 ml tekućine.

4.12. Kamenčići za reguliranje vrenja oprani u klorovodičnoj kiselini i kalcinirani.

4.13. Natrijev nitrat za analizu.

5. OPREMA

Vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. METODA ANALIZE

7.1. PRIPREMA OTOPINE

Vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7.2. ANALIZA OTOPINE

Prema izabranoj varijanti u tikvicu za hvatanje destilata staviti točno izmjerenu količinu standardne otopine sumporne kiseline kao što je navedeno u Tablici 7. Metode 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Dodati odgovarajuću količinu otopine izabranog indikatora (4.11.1. ili 4.11.2.) i na kraju dovoljnu količinu vode da se dobije volumen od 50 ml. Kraj produžne cijevi hladila mora biti uronjen ispod razine otopine.

Odpipetirati alikvot bistre otopine kao što je navedeno u Tablici 7. i staviti u tikvicu za destilaciju.

Dodati vode da se dobije ukupni volumen 350 ml (vidjeti napomenu 1), 10 g Arndove legure (4.9.), 50 ml otopine magnezijevog klorida (4.10.) i nekoliko kamenčića za reguliranje vrenja (4.12.). Tikvicu brzo spojiti s aparaturom za destilaciju. Lagano zagrijavati oko 30 minuta. Nakon toga pojačati grijanje za destilaciju amonijaka. Nastaviti s destilacijom oko jedan sat. Nakon tog vremena ostatak u destilacijskoj tikvici trebao bi biti gustoće sirupa. Kada je destilacija završena suvišak kiseline u tikvici za hvatanje destilata titrirati prema postupku u Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Napomena 1

Kada je otopina uzorka kisela (dodatak 20 ml HCl (4.1.) za otapanje uzorka) alikvot uzet za analizu neutralizira se na sljedeći način. U destilacijsku tikvicu kojoj se nalazi alikvot dodati 250 ml vode, potrebnu količinu indikatora (4.11.1., 4.11.2., 4.11.3.) i pažljivo promućkati. Neutralizirati s otopinom natrijevog hidroksida 2 mol/l (4.8.) i ponovo zakiseliti s kap klorovodične kiseline (4.1.). Nakon toga nastaviti kako je navedeno u 7.2. (drugi odlomak).

7.3. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu (izostaviti uzorak) pod istim uvjetima i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. PROVJERA

Prije analize prekontrolirati ispravnost aparature i primijenu metode koristeći alikvotni dio svježe pripremljene otopine natrijevog nitrata (4.13.) koja sadrži 0,050 do 0,150 g nitratnog dušika ovisno o izabranoj varijanti.

8. PRIKAZ REZULTATA

Vidjeti Metodu 2.2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

Metoda 2.2.3.

ODREĐIVANJE NITRATNOG I AMONIJSKOG DUŠIKA PO DEVARDU

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje nitrarnog i amonijakog dušika redukcijom s Devardovom legurom (prilagođeno za svaku od varijanti a, b, i c).

2. PODRUČJE PRIMJENE

Vidjeti Metodu 2.2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

3. NAČELO METODE

Redukcija nitrata i nitrita u amonijak provodi se u jako lužnatoj otopini s legurom metala sastava: 45% Al, 5% Zn i 50% Cu (Devardova legura). Destilacijom nastali amonijak uvodi se u poznati volumen standardne otopine sumporne kiseline, a suvišak se titrira sa standardnom otopinom natrijevog ili kalijevog hidroksida.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda bez ugljičnog dioksida i dušičnih spojeva.

4.1. Razrijeđena otopina klorovodične kiseline: pomiješati jedan volumen HCl ($d = 1,18$) s jednim volumenom vode

4.2. Otopina sumporne kiseline: 0,1 mol/l $c(1/2 H_2SO_4) = 0,1 \text{ mol/l}$	}	za varijantu a
4.3. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida bez karbonata: 0,1 mol/l		
4.4. Otopina sumporne kiseline: 0,2 mol/l $c(1/2 H_2SO_4) = 0,2 \text{ mol/l}$	}	za varijantu b vidjeti napomenu 2, Metode 1.
4.5. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida bez karbonata: 0,2 mol/l		
4.6. Otopina sumporne kiseline: 0,5 mol/l $c(1/2 H_2SO_4) = 0,5 \text{ mol/l}$	}	za varijantu c vidjeti napomenu 2, Metode 1.
4.7. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida bez karbonata: 0,5 mol/l		

4.8. Devardova legura za analize

90 do 100% praha mora proći kroz sito veličine očica $0,25 \text{ mm}^2$, 50 do 75% praha mora proći kroz sito veličine očica $0,075 \text{ mm}^2$.

Preporučuje se veličina pakiranja do 100 g.

4.9. Otopina natrijevog hidroksida približno 30% NaOH ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$) bez amonijaka.

4.10. Otopina indikatora

4.10.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metilnog crvenila u 37 ml 0,1 mol/l otopine natrijevog hidroksida i dopuniti do 1 litre vodom.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i dopuniti do 1 l.

Pomiješati jedan volumen otopine A s dva volumena otopine B.

Indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj i zelen u lužnatoj otopini. Koristiti 0,5 ml (10 kapi) otopine

4.10.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95%-tnog etanola. Dopuniti do 100 ml vodom i

filtrirati ako je potrebno.

Može se koristiti (četiri do pet kapi) ovog indikatora umjesto predhodno navedenog.

4.11. Etanol 95 ili 96%-tni.

4.12. Natrijev nitrat za analizu.

5. OPREMA

Vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

5.1. Aparatura za destilaciju sastoji se od tikvice odgovarajućeg volumena s okruglim dnom, spojene na hladilo s destilacijskom cijevi koja ima proširenje, opremljena s hvatačem kapi na tikvici za hvatanje destilata kako bi se spriječio gubitak amonijaka.

Preporučeni tip aparature za ovo određivanje se izrađuje prema izvedbi prikazanoj na Slici 13.

5.2. Pipete od 10, 20, 25, 50, 100 i 200 ml

5.3. Odmjerna tikvica od 500 ml

5.4. Mućkalica (35 do 40 okretaja u minuti)

6. PRIPREMA UZORAKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA OTOPINA ZA ANALIZU

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7.2. ANALIZA OTOPINE

Količina amonijskog dušika i amonijskog i nitratnog dušika u alikvotnom dijelu otopine ne smije biti veća od maksimalno navedene količine u Tablici 7.

Prema izabranoj varijanti, staviti u tikvicu za hvatanje destilata volumen standardne otopine sumporne kiseline kao što je navedeno u Tablici 7. Dodati odgovarajuću količinu odabranog indikatora (4.10.1. ili 4.10.2.) i vode do volumena 50 ml. Kraj produžne cijevi hladila mora biti uronjen ispod razine otopine. Kuglasti nastavak za sprječavanje gubitka amonijaka napuniti destiliranom vodom.

Otpipetirati alikvot kao što je navedeno u Tablici 7. i staviti u destilacijsku tikvicu aparature. U destilacijsku tikvicu dodati vode do volumena 250 – 300 ml, 5 ml etilnog alkohola (4.11.) i 4 g Devardove legure (4.8.) (Vidjeti napomenu 2).

Nakon poduzetih potrebnih mjera opreza za gubitak amonijaka, u tikvicu dodati oko 30 ml 30%-tne otopine natrijevog hidroksida (4.9.), a u slučaju da je otopina uzorka kisela dodati još dovoljnu količinu za neutralizaciju klorovodične kiseline (4.1.) prisutne u alikvotnome dijelu uzetom za analizu. Spojiti tikvicu za destilaciju u aparaturu i osigurati nepropusnost spojeva. Pažljivo promućkati tikvicu da se izmješa sadržaj.

Pažljivo zagrijavati tako da oslobađanje vodika bude postepeno u vremenu od pola sata, kada će tekućina zakuhati. Nastaviti destilirati pojačavajući zagrijavanje tako da najmanje 200 ml tekućine prodestilira za 30 minuta (ne produžavati destilaciju dulje od 45 min).

Kad je destilacija završena odvojiti tikvicu za hvatanje destilata od aparature, pažljivo oprati nastavak hladila i nastavak za sprečavanje gubitka amonijaka i sakupiti u tu tikvicu. Titrirati suvišak kiseline prema postupku Metode 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Napomena 2

U prisustvu kalcijevih soli kao što su kalcijev nitrat i kalcijev amonijev nitrat prije destilacije potrebno je dodati 0,700 g natrijevog hidrogen fosfata ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) za svaki gram uzorka prisutnog u alikvotu da se spriječi stvaranje $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

7.3. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu (izostaviti uzorak) pod istim uvjetima i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

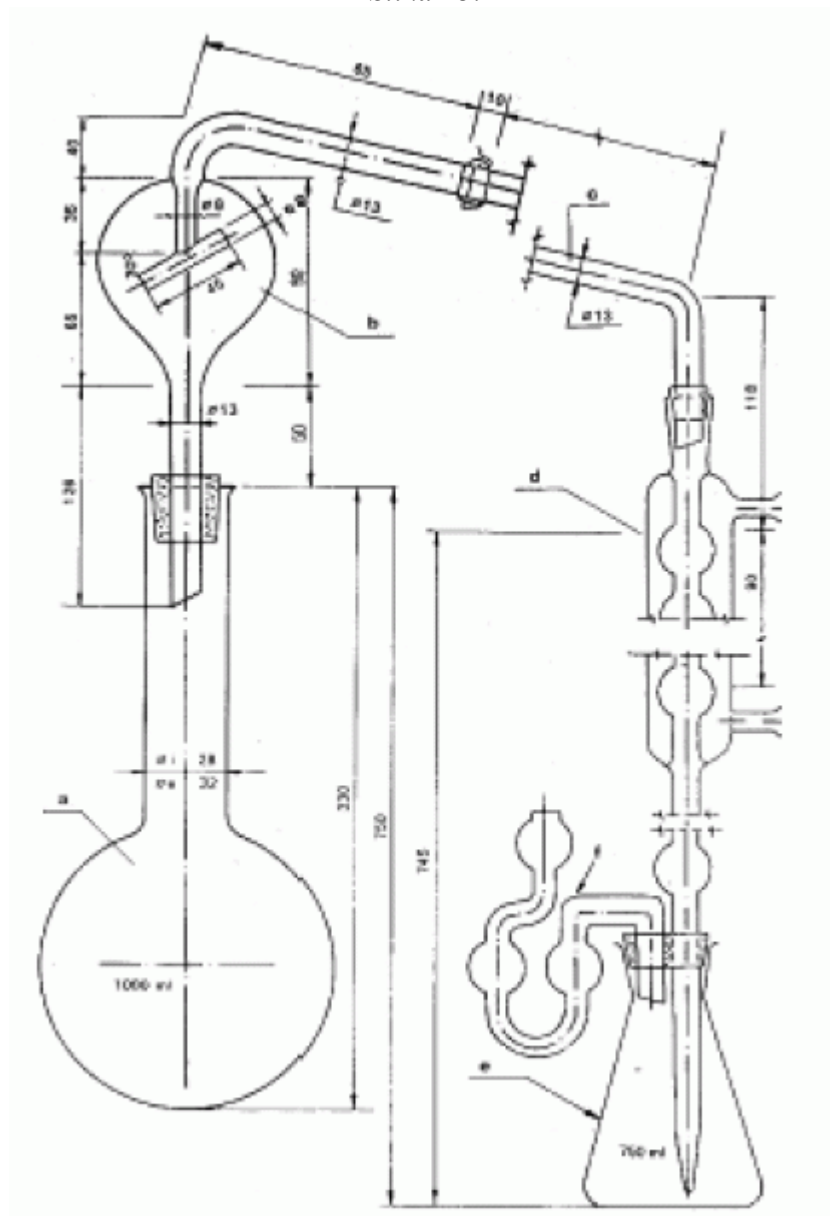
7.4. PROVJERA

Prije analize prekontrolirati ispravnost aparature i primjenu metode koristeći alikvotni dio svježe pripremljene otopine natrijevog nitrata (4.12.) koja sadrži u odabranoj varijanti 0,050 do 0,150 g nitratnog dušika.

8. PRIKAZ REZULTATA

Vidjeti Metodu 2.2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

Slika 13.



Opis Slike 13.:

- Tikvica s okruglim dnom dugog vrata volumena 750 ili 1000 ml sa zvonastim rubom.
- Destilacijska cijev s hvatačem kapi i sferičnim spojem No 18 na izlazu.
- Koljenasta cijev sa sferičnim spojem No 18 na ulazu i konusnim produžetkom na izlazu (prikladni gumeni spoj može biti upotrebljen umjesto sferičnog spoja).
- Hladilo sa šest kugli s nastavkom koji prolazi kroz gumeni čep koji također drži nastavak za sprečavanje gubitka amonijaka.

- e) Tikvica od 750 ml za hvatanje destilata.
f) Kuglasti nastavak za sprečavanje gubitka amonijaka
Aparatura je izrađena od bor silikatnog stakla.

Metoda 2.3.

ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA

Metoda 2.3.1.

ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA U KALCIJEVOM CIJANAMIDU BEZ NITRATA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje ukupnog dušika u kalcijevom cijanamidu bez nitrata.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Isključivo za kalcijev cijanamid (bez nitrata).

3. NAČELO

Poslije digestije po Kjeldahlu amonijski dušik istisnut natrijevim hidroksidom sakuplja se i odredi u standardnoj otopini sumporne kiseline.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda bez ugljičnog dioksida i svih dušičnih spojeva.

4.1. Razrijeđena otopina sumporne kiseline ($d_{20} = 1,54$ g/ml): pomiješati jedan volumen sumporne kiseline ($d_{20} = 1,84$ g/ml) s jednim volumenom vode.

4.2. Kalijev sulfat za analizu

4.3. Bakrov oksid (CuO): 0,3 do 0,4 g za svako određivanje, ili odgovarajuća količina bakrovog sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), od 0,95 do 1,25 g za svako određivanje.

4.4. Otopina natrijevog hidroksida, približno 30% NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml) bez amonijaka.

4.5. Otopina sumporne kiseline:

0,1 mol/l

$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ mol/l

4.6. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida

bez karbonata: 0,1 mol/l

za varijantu a (vidjeti Metodu 2.1.)

4.7. Otopina sumporne kiseline:

0,2 mol/l

$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ mol/l

4.8. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida

bez karbonata: 0,2 mol/l

za varijantu b (vidjeti napomenu 2, Metoda 2.1.)

4.9. Otopina sumporne kiseline:

0,5 mol/l

$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ mol/l

4.10. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida

bez karbonata: 0,5 mol/l

za varijantu c (vidjeti napomenu 2, Metoda 2.1.)

4.11. Otopina indikatora

4.11.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metilnog crvenila u 37 ml 0,1 mol/l otopine natrijevog hidroksida i dopuniti do jedne litre vodom.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i dopuniti do jedne litre.

Pomiješati jedan volumen otopine A s dva volumena otopine B.

Indikator je ljubičast u kiselj otopini, siv u neutralnoj i zelen u lužnatoj otopini. Upotrijebiti 0,5 ml (10 kapi) otopine.

4.11.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95%-nog etanola. Dopuniti do 100 ml vodom i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator se može koristiti (4-5 kapi) umjesto gore navedenog.

4.12. Kamenčići za reguliranje vrenja oprani u klorovodičnoj kiselini i kalcinirani.

4.13. Natrijev tiocijanat za analizu.

5. OPREMA

5.1. Aparatura za destilaciju. Vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

5.2. Kjedadlova tikvica dugog vrata, odgovarajućeg volumena

5.3. Pipete od 50, 100 i 200 ml

5.4. Odmjerna tikvica od 250 ml

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

Odvagati, s točnošću od 0,001 g, 1 g uzorka i staviti u Kjeldahl – ovu tikvicu. Dodati 50 ml razrijeđene otopine sumporne kiseline (4.1.), 10 do 15 g kalijevog sulfata (4.2.), i propisani katalizator (4.3.). Lagano grijati da se istisne voda, pažljivo kuhati 2 sata, pustiti da se ohladi i razrijediti sa 100 do 150 ml vode. Ponovno ohladiti, kvantitativno prelijeti suspenziju u odmjernu tikvicu od 250 ml, dopuniti volumen vodom, promućkati i filtrirati kroz suhi filter u suhu tikvicu.

7.2. ANALIZA OTOPINE

Odpipetirati i prelijeti prema izabranoj varijanti (vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika), 50, 100 ili 200 ml pripremljene otopine i destilirati amonijak kako je opisano u Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Dodati otopinu NaOH (4.4.) sa sigurnošću da je u suvišku.

7.3. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu (izostaviti uzorak) pod istim uvjetima i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. PROVJERA

Prije analize prekontrolirati ispravnost aparature i primijenu metode koristeći alikvotni dio standardne otopine kalijevog tiocijanata (4.13.), približne koncentraciji dušika u uzorku.

8. PRIKAZ REZULTATA

Rezultat analize izraziti kao postotak dušika (N) u gnojivu uzetom za analizu.

Varijanta a: $\%N = (50-A) \times 0,7$

Varijanta b: $\%N = (50-A) \times 0,7$

Varijanta c: $\%N = (35-A) \times 0,875$

Metoda 2.3.2.

ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA U KALCIJEVOM CIJANAMIDU KOJI SADRŽI NITRATE

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje ukupnog dušika u kalcijevom cijanamidu.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda se primjenjuje za kalcijev cijanamid koji sadrži nitrate.

3. NAČELO

Kjeldahlovu metodu nije moguće izravno primjeniti za kalcijev cijanamid koji sadrži nitrate. Iz tog razloga nitratni dušik se reducira u amonijak s metalnim željezom i kositrenim kloridom prije Kjeldahlove digestije.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda bez ugljičnog dioksida i svih dušičnih spojeva.

4.1. Koncentrirana sumporna kiselina ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$)

4.2. Željezo u prahu reducirano vodikom

4.3. Kalijev sulfat za analizu, sitno mljeven

4.4. Otopina sumporne kiseline:

0,1 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$

4.5. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida

bez karbonata: 0,1 mol/l

za varijantu a (vidjeti Metodu 2.1.)

4.6. Otopina sumporne kiseline:

0,2 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/l}$

4.7. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida

bez karbonata: 0,2 mol/l

za varijantu b (vidjeti napomenu 2 Metode 2.1.)

4.8. Otopina sumporne kiseline:

0,5 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$

4.9. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida

bez karbonata: 0,5 mol/l

za varijantu c (vidjeti napomenu 2, Metode 2.1.)

4.10. OTOPINA INDIKATORA

4.10.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metilnog crvenila u 37 ml 0,1 mol/l otopine natrijevog hidroksida i dopuniti do jedne litre vodom.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i dopuniti do jedne litre.

Pomiješati jedan volumen otopine A s dva volumena otopine B.

Indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj i zelen u lužnatoj otopini. Upotrijebiti 0,5 ml (10 kapi) otopine.

4.10.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95%-nog etanola. Dopuniti do 100 ml vodom i

filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator se može koristiti (4 – 5 kapi) umjesto gore navedenog.

4.11. Otopina kositrenog klorida

Otopiti 120 g $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ u 400 ml koncentrirane klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) i dopuniti do jedne litre vodom. Otopina mora biti potpuno bistra i pripremljena neposredno prije upotrebe. To je važno da se zadrži sposobnost redukcije kositrenog klorida.

Napomena

Otopiti 0,5 g $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ u 2 ml koncentrirane klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) i dopuniti vodom do 50 ml. Poslije toga dodati 5 g Rochelleove soli (kalijev natrijev tartarat) i dovoljnu količinu natrijevog bikarbonata za analizu kako bi provjera s lakmus papirom dala lužnatu reakciju.

Titrirati s otopinom joda [$c(1/2 \text{J}_2) = 0,1 \text{ mol/l}$] uz škrob kao indikator.

1 ml otopine joda $c(1/2 \text{J}_2) = 0,1 \text{ mol/l}$ odgovara 0,01128 g $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$.

Najmanje 80% ukupnog kositra u tako pripremljenoj otopini mora biti u dvovalentnom obliku. Za titraciju se mora upotrebiti najmanje 35 ml otopine joda $c(1/2 \text{J}_2) = 0,1 \text{ mol/l}$.

4.12. Otopina natrijevog hidroksida koja sadrži oko 30% NaOH ($d = 1,33 \text{ g/ml}$) bez amonijaka.

4.13. Standardna otopina nitrat – amonijak.

Odvagati oko 2,5 g kalijevog nitrata za analizu i 10,16 g amonijevog sulfata za analizu i prenijeti u odmjernu tikvicu od 250 ml. Otopiti u vodi i dopuniti do 250 ml. 1 ml ove otopine sadrži 0,01 g dušika.

4.14. Kamenčići za reguliranje vrenja oprani u klorovodičnoj kiselini i kalcinirani.

5. OPREMA

Vidjeti Metodu 2.3.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

Odvagati 1 g uzorka, s točnošću od 0,001 g i staviti u Kjeldahllovu tikvicu. Dodati 0,5 g željeza u prahu (4.2.) i 50 ml otopine kositrovog klorida (4.11.), promućkati dva puta i ostaviti stajati pola sata. Za vrijeme stajanja promućkati nakon 10 i 20 minuta. Poslije toga dodati 10 g kalijevog sulfata (4.3.) i 30 ml sumporne kiseline (4.1.). Kuhati i paziti na vrijeme kuhanja, oko jedan sat, do prestanka razvijanja bijelih para. Pustiti da se ohladi i razrijediti sa 100 do 150 ml vode. Suspenziju kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 250 ml, ohladiti i dopuniti vodom, promućkati i filtrirati kroz suhi filter u suhu čašu. Umjesto prenošenja suspenzije kako je primjenjeno u varijantama a, b ili c upotrebljene u Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, amonijski dušik u toj otopini može se direktno destilirati dodatkom dovoljne količine natrijevog hidroksida u suvišku (4.12.).

7.2. ANALIZA OTOPINE

Odpipetirati 50, 100 ili 200 ml pripremljene otopine i prenijeti prema izabranoj varijanti a, b ili c upotrebljene Metode 2.1. Dodatka IV. B. ovoga pravilnika. Destilirati amonijak kako je opisano u Metodi 2.1., Dodatka IV. B. ovog Pravilnika, vodeći računa da se u tikvicu za destilaciju doda dovoljna količina otopine natrijevog hidroksida (4.12.) u suvišku.

7.3. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu (izostaviti uzorak) pod istim uvjetima i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. PROVJERA

Prije analize prekontrolirati ispravnost aparature i primijenu metode koristeći standardnu otopinu (4.13.) koja sadrži amonijski i nitratni dušik približno jednakoj količini cijanamidnog i nitratnog dušika u nitratnom kalcijevom cijanamidu.

U tu svrhu staviti 20 ml standardne otopine (4.13.) u Kjeldahlovu tikvicu.

Napraviti analizu prema metodi opisanoj u točkama 7.1. i 7.2. ove Metode.

8. PRIKAZ REZULTATA

Rezultat analize izraziti kao postotak ukupnog dušika (N) u gnojivu uzetom za analizu.

Varijanta a: $\%N = (50-A) \times 0,7$

Varijanta b: $\%N = (50-A) \times 0,7$

Varijanta c: $\%N = (35-A) \times 0,875$

Metoda 2.3.3.

ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA U UREI

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje ukupnog dušika u urei.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje isključivo za ureu kao gnojivo koja ne sadrži nitate.

3. NAČELO

Urea kvantitativno prelazi u amonijak kuhanjem u prisutnosti sumporne kiseline. Amonijak dobiven na taj način se destilira iz lužnate sredine, a nastali destilat sakuplja se u suvišku standardne otopine sumporne kiseline. Suvišak kiseline titrira se pomoću standardne otopine lužine.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda bez ugljičnog dioksida i svih dušičnih spojeva.

4.1. Koncentrirana sumporna kiselina ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$).

4.2. Otopina natrijevog hidroksida oko 30% NaOH ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$), bez amonijaka.

4.4. Otopina sumporne kiseline:

0,1 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$

4.5. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida

bez karbonata: 0,1 mol/l

za varijantu a (vidjeti Metodu 2.1.)

4.6. Otopina sumporne kiseline:

0,2 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/l}$

4.7. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida

bez karbonata: 0,2 mol/l

za varijantu b (vidjeti napomenu 2 Metode 2.1.)

4.8. Otopina sumporne kiseline:

0,5 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$

4.9. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida

bez karbonata: 0,5 mol/l

za varijantu c (vidjeti napomenu 2, Metode 2.1)

4.9. OTOPINE INDIKATORA

4.9.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metilnog crvenila u 37 ml 0,1 mol/l otopine natrijevog hidroksida i nadopuniti do jedne litre vodom.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i nadopuniti do jedne litre.

Pomiješati jedan volumen otopine A s dva volumena otopine B.

Ovaj indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj, a zelen u lužnatoj otopini.

Upotrijebiti 0,5 ml (10 kapi).

4.9.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95%-tnog etanola, dopuniti do 100 ml vodom i filtrirati, ako je potrebno. Ovaj indikator (4 – 5 kapi) može biti upotrebljen umjesto prethodno navedenog.

4.10. Kamenčići za reguliranje vrenja oprani u klorovodičnoj kiselini i kalcinirani.

4.11. Urea za analizu

5. OPREMA

5.1. Aparatura za destilaciju, vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

5.2. Odmjerna tikvica od 500 ml

5.3. Pipete od 25, 50 i 100 ml.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA OTOPINE

Odvagati 2,5 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,001 g, staviti ga u Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml i navlažiti s 20 ml vode. U tikvicu dodati 20 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.1.), promiješati i dodati nekoliko staklenih kuglica za vrenje. U vrat tikvice staviti stakleni lijevak dugog vrata da se spriječi prskanje. U početku polagano grijati, a zatim temperaturu postepeno povećavati do prestanka stvaranja bijelih para (30 do 40 minuta).

Ohladiti i razrijediti s oko 100 do 150 ml vode. Kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 ml. Ohladiti na sobnu temperaturu, dopuniti tikvicu s vodom do oznake, promućkati i ako je potrebno filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu.

7.2. ANALIZA OTOPINE

S preciznom pipetom odpipetirati 25, 50 ili 100 ml otopine iz odmjerne tikvice prema odabranoj varijantiti (vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika). Destilirati amonijak kako je opisano u Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika dodavanjem dovoljne količine NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml) (4.2.) u tikvicu za destilaciju tako da se osigura dovoljan suvišak.

7.3. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu (izostaviti uzorak) pod istim uvjetima i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. PROVJERA

Prije izvođenja analize prekontrolirati ispravnost aparature i primjenu metode koristeći alikvotni dio svježe pripremljene otopine uree (4.11.).

8. PRIKAZ REZULTATA

Rezultat izraziti u postotku dušika (N) sadržanog u gnojivu za analizu.

Varijanta a: $\% N = (50-a) \times 1,12$

Varijanta b: % N = (50-a) x 1,12

Varijanta c: % N = (35-a) x 1,40

Metoda 2.4.

ODREĐIVANJE CIJANAMIDNOG DUŠIKA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje cijanamidnog dušika.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda se primjenjuje za kalcijev cijanamid i mješavine kalcijevog cijanamida i nitrata.

3. NAČELO

Cijanamidni dušik se taloži kao srebrni kompleks i određuje u talogu metodom po Kjeldahlu.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda bez ugljičnog dioksida i svih dušičnih spojeva.

4.1. Glacijalna octena kiselina

4.2. Otopina amonijaka koja sadrži 10% plinovitog amonijaka mase ($d_{20} = 0,96$ g/ml)

4.3. Otopina amonijak-srebro prema Tollensu

Pomiješati 500 ml 10%-tne vodene otopine srebrovog nitrata (AgNO_3) s 500 ml 10%-tnog amonijaka (4.2.).

Ne izlagati nepotrebno svjetlu, zraku ili grijanju. Otopina je stabilna godinama. Tako dugo dok je otopina bistra reagens je dobre kvalitete.

4.4. Koncentrirana sumporna kiselina ($d_{20} = 1,84$ g/ml)

4.5. Kalijev sulfat za analizu

4.6. Bakrov oksid (CuO), 0,3 do 0,4 g ili odgovarajuća ekvivalentna količina bakrovog sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) od 0,95 do 1,25 g za svako određivanje.

4.7. Otopina natrijevog hidroksida, približno 30% NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml), bez amonijaka

4.8. Otopina sumporne kiseline: 0,1 mol/l

$c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$

4.9. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida: 0,1 mol/l

4.10. Otopina indikatora

4.10.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1g metilnog crvenila u 37 ml 0,1 mol/l otopine natrijevog hidroksida i dopuniti do jedne litre vodom.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i dopuniti do jedne litre.

Pomiješati jedan volumen otopine A s dva volumena otopine B.

Indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj i zelen u lužnatoj otopini. Upotrijebiti 0,5 ml (10 kapi) otopine.

4.10.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95%-nog etanola. Dopuniti do 100 ml vodom i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator se može koristiti (4-5 kapi) umjesto gore navedenog.

4.11. Kamenčići za reguliranje vrenja oprani u klorovodičnoj kiselini i kalcinirani.

4.12. Kalijev tiocijanat za analizu

5. OPREMA

5.1. Aparatura za destilaciju, vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

5.2. Odmjerna tikvica od 500 ml (po Stohmanu)

5.3. Kjeldahova tikvica dugog vrata, odgovarajućeg volumena (300 do 500 ml)

5.4. Pipeta od 50 ml

5.5. Rotacijska mućkalica (35 do 40 okretaja po minuti)

6. PRIPREMA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. Mjere opreza

Kod svake uporabe otopine amonijak – srebra moraju se nositi zaštitne naočale. Ukoliko se napravi tanka membrana na površini tekućine eksplozija može nastati uslijed gibanja, stoga je potreban najveći oprez.

7.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

Odvagati 2,5 g uzorka s točnošću od 0,001 g i staviti u mali stakleni tarionik. Mrviti uzorak s vodom tri puta izlijevajući vodu poslije svakog mrvljenja u tikvicu od 500 ml po Stohmannu (5.2.). Kvantitativno prenijeti uzorak u tikvicu od 500 ml po Stohmannu, isprati vodom tarionik, tučak i lijevak. Dopuniti vodom do približno 400 ml. Dodati 15 ml glacijalne octene kiseline (4.1.). Mućkati na rotacijskoj mućkalici (5.5.) dva sata.

Dopuniti do 500 ml vodom, promućkati i filtrirati.

Analizu treba napraviti što je moguće brže.

7.3. ANALIZA OTOPINE

Prenijeti 50 ml filtrata u čašu od 250 ml.

Dodati otopinu amonijaka (4.2.) do slabo lužnatog i 30 ml tople otopine amonijak – srebro nitrata (4.3.) u svrhu taloženja žutog cijanamidnog srebrnog kompleksa.

Ostaviti preko noći, filtrirati i ispirati talog s hladnom vodom do nestanka amonijaka.

Staviti filter i talog, još vlažan, u Kjeldahlovu tikvicu, dodati 10 do 15 g kalijevog sulfata (4.5.), katalizator (4.6.) u određenoj količini te 50 ml vode i 25 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.4.).

Tikvicu polako zagrijavati i lagano mućkati do vrenja. Pojačati grijanje i kuhati dok se sadržaj u tikvici ne obezboji ili postane svijetlo zelen.

Nastaviti kuhati oko jedan sat i ostaviti da se ohladi.

Tekućinu kvantitativno prenijeti iz Kjeldahlove tikvice u tikvicu za destilaciju, dodati nekoliko kamenčića za reguliranje vrenja (4.11.) i vode do volumena približno 350 ml.

Promješati i ohladiti.

Destilirati amonijak prema Metodi 2.1. varijanta a Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, dodati dovoljno otopine NaOH (4.7.) sa sigurnošću da je u suvišku.

7.4. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu (izostaviti uzorak) pod istim uvjetima i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. PROVJERA

Prije analize prekontrolirati ispravnost aparature i primijenu metode koristeći alikvotni dio standardne otopine kalijevog tiocijanata (4.12.) koja odgovara 0,05 g dušika.

8. PRIKAZ REZULTATA

Rezultat analize izraziti kao postotak cijanamidnog dušika u gnojivu uzetog za analizu.

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

Metoda 2.5.

SPEKTROMETRIJSKO ODREĐIVANJE BIURETA U UREE

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje biureta u urei.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje isključivo za ureu.

3. NAČELO

U lužnatom mediju u prisutnosti kalijevog natrijevog tartarata, biuret i dvovalentni bakar tvore ljubičasto bakreni kompleksni spoj. Apsorbancija otopine mjeri se na valnoj duljini oko 546 nm (nanometara).

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda bez ugljičnog dioksida i amonijaka. Kvaliteta vode je naročito važna kod ovog određivanja.

4.1. Metanol

4.2. Otopina sumporne kiseline, oko 0.1 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/l}$

4.3. Otopina natrijevog hidroksida, oko 0.1 mol/l

$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/l}$

4.4. *Lužnata otopina kalijevog natrijevog tartarata*

U odmjernoj tikvici od 1 litre otopiti 40 g natrijevog hidroksida u 500 ml vode i ostaviti da se ohladi. Dodati 50 g kalijevog natrijevog tartarata ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$). Dopuniti do oznake. Ostaviti stajati 24 sata prije uporabe.

4.5. *Otopina bakrovog sulfata*

U odmjernoj tikvici od 1 litre otopiti 15 g bakrovog sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$) u 500 ml vode. Dopuniti do oznake.

4.6. *Svježe pripremljena standardna otopina biureta*

U odmjernoj tikvici od 250 ml otopiti 0,250 g pročišćenog biureta⁽¹³⁾ u vodi. Dopuniti do 250 ml. 1 ml ove otopine sadrži 0,001 g biureta.

4.7. *Otopina indikatora*

U odmjernoj tikvici od 100 ml otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95%-tnog etanola, dopuniti vodom do 100 ml. Filtrirati ako je ostalo nešto netopivog.

5. OPREMA

5.1. Spektrometar ili fotometar s filterima osjetljivosti i preciznosti koji dopuštaju ponovljivost⁽¹⁴⁾ mjerenja T manje od 0,5%.

5.2. Odmjerne tikvice od 100, 250 i 1000 ml

5.3. Graduirane pipete od 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml ili bireta od 25 ml s podjelom 0,05 ml

5.4. Čaša od 250 ml

(13) Biuret može biti prethodno pročišćen ispiranjem s 10%-tnom otopinom amonijaka, a zatim s acetonom te sušen u vakuumu

(14) Vidjeti točku 9. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA BAŽDARNE KRIVULJE

Prenijeti alikvote od 0, 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml standardne otopine biureta (4.6.) iz birete u niz od 7 odmjernih tikvica od 100 ml. Dopuniti volumen vodom na oko 50 ml, dodati kap indikatora (4.7.) i ako je potrebno neutralizirati sa sumpornom kiselinom 0,1 mol/l (4.2.). Miješati i dodati 20 ml lužnate otopine tartarata (4.4.) i onda 20 ml otopine bakrovog sulfata (4.5.).

Napomena

Otopine (4.4. i 4.5.) moraju biti odmjerene s dvije precizne birete ili još bolje, s pipetom. Dopuniti do 100 ml destiliranom vodom, promućkati i ostaviti da stoji 15 min na 30 (±2) °C. Uz slijepu probu kao referencu izmjeriti apsorbanciju svake otopine na valnoj duljini 546 nm u kiveti prikladne duljine puta.

Nacrtati baždarnu krivulju nanošenjem apsorbancija na ordinatu i odgovarajuće količine biureta u miligramima na apcisu.

7.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

Odvagati 10 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,001 g u odmjernu tikvicu od 250 ml, otopiti u oko 150 ml vode i dopuniti do oznake. Filtrirati ako je potrebno.

Primjedba 1

Ako uzorak za analizu sadrži više od 0,015 g amonijskog dušika otopiti ga u čaši od 250 ml u 50 ml metanola (4.1.). Smanjiti volumen uparavanjem na oko 25 ml. Kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 250 ml. Dopuniti do oznake vodom i ako je potrebno filtrirati kroz suhi nabrani filter papir u suhu posudu.

Primjedba 2

Ukloniti opalescenciju ako su prisutne koloidne čestice jer mogu nastati smetnje tijekom filtriranja. U tom slučaju pripremiti otopinu namjenjenu za analizu kako slijedi: otopiti uzorak za analizu u 150 ml vode, dodati 2 ml 1 mol/l klorovodične kiseline i otopinu filtrirati kroz dvostruki nabrani vrlo fini filter papir u odmjernu tikvicu od 250 ml. Isprati filter papir vodom i dopuniti volumen. Nastaviti u skladu s metodom opisanom u točki 7.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7.3. ODREĐIVANJE

Prema pretpostavljenom sadržaju biureta otpipetirati 25 – 50 ml otopine spomenute u točki 7.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, staviti u odmjernu tikvicu od 100 ml i neutralizirati, ako je potrebno, s 0,1 mol/l reagensom (4.2. ili 4.3.) uz upotrebu indikatora metilnog crvenila. Dodati 20 ml lužnate otopine kalijevog natrijevog tartarata (4.4.) i 20 ml otopine bakra (4.5.) s pipetom iste točnosti kao kod pripreme baždarne krivulje. Dopuniti volumen, snažno promućkati i ostaviti stajati 15 minuta na 30 (± 2) °C.

Provesti fotometrijsko mjerenje i izračunati količinu biureta u urei.

8. PRIKAZ REZULTATA

$$\% \text{ biureta} = \frac{C \times 25}{V}$$

gdje je:

C – masa biureta u miligramima, očitana iz baždarne krivulje;

V – volumen alikvota.

9. DODATAK

»J₀« je intenzitet zrake monokromatskog zračenja (određene valne duljine) prije prolaska kroz

transparentni (prozirni) medij, a »J« je intenzitet ove zrake nakon prolaza

– faktor transmisije:

$$T = \frac{J}{J_0}$$

– neprozirnost

$$O = \frac{J_0}{J}$$

– apsorbancija:

$$E = \log O$$

– apsorbancija po jedinici optičkog puta:

$$k = \frac{E}{s}$$

– koeficijent specifične apsorbancije:

$$K = \frac{E}{c * s}$$

gdje je:

s = debljina sloja u centimetrima,

c = koncentracija u miligramima po litri,

K = određeni faktor za svaku tvar u Lambert-Berovom zakonu.

Metoda 2.6.

ODREĐIVANJE RAZLIČITIH OBLIKA DUŠIKA U ISTOM UZORKU

Metoda 2.6.1

ODREĐIVANJE RAZLIČITIH OBLIKA DUŠIKA U ISTOM UZORKU GNOJIVA KOJI SADRŽI DUŠIK KAO NITRATNI, AMONIJSKI, AMIDNI I CIJANAMIDNI DUŠIK

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje jednog oblika dušika u prisutnosti svakog drugog oblika.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Svako gnojivo navedeno u Dodatku I. B. ovoga Pravilnika koje sadrži dušik u različitim oblicima.

3. NAČELO

3.1. UKUPNO TOPIVI I NETOPIVI DUŠIK

Prema popisu standardnih gnojiva (Dodatak I. B. ovoga Pravilnika) ovo određivanje se primjenjuje za gnojiva koja sadrže kalcijev cijanamid.

3.1.1. U odsutnosti nitrata ispitni uzorak se razgrađuje direktnom razgradnjom po Kjeldahlu.

3.1.2. U prisutnosti nitrata ispitni uzorak se nakon redukcije metalnim željezom i kositrenim kloridom mineralizira razgradnjom po Kjeldahlu.

U oba slučaja amonijak se određuje po Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Napomena

Ako analiza pokaže da je sadržaj netopivog dušika veći od 0,5% zaključujemo da gnojivo sadrži druge oblike netopivog dušika koji nisu navedeni na listi u Dodatku I. B. ovoga Pravilnika.

3.2. OBLICI TOPIVOG DUŠIKA

Daljnja određivanja se provode iz različitih alikvotnih dijelova uzetih iz iste otopine uzorka:

3.2.1. ukupni topivi dušik:

3.2.1.1. u odsutnosti nitrata, direktnom razgradnjom po Kjeldahlu.

3.2.1.2. u prisutnosti nitrata, razgradnjom po Kjeldahlu u alikvotnome dijelu otopine nakon redukcije po Ulschu, amonijak se u oba slučaja određuje kao što je opisano u Metodi 2.1.

Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

3.2.2. ukupni topivi dušik bez nitratnog oblika dušika razgradnjom po Kjeldahlu nakon uklanjanja nitratnog dušika željezovim sulfatom u kiselom mediju, amonijak se određuje kao što je opisano u Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

3.2.3. nitratni dušik iz razlike:

3.2.3.1. u odsutnosti kalcijevog cijanamida, iz razlike 3.2.1.2. i 3.2.2. ili iz razlike ukupno topivog dušika (3.2.1.2.) i zbroja amonijskog i amidnog dušika (3.2.4. + 3.2.5),

3.2.3.2. u prisutnosti kalcijevog cijanamida, iz razlike 3.2.1.2. i 3.2.2. ili iz razlike 3.2.1.2. i zbroja 3.2.4. + 3.2.5. + 3.2.6.

3.2.4. amonijski dušik:

3.2.4.1. isključivo u prisutnosti amonijskog dušika i amonijskog i nitratnog dušika prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

3.2.4.2. u prisutnosti amidnog dušika i/ili cijanamidnog dušika hladnom destilacijom amonijak se veže u standardiziranu otopinu sumporne kiseline i određuje prema Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

3.2.5. amidni dušik:

3.2.5.1. prevođenjem pomoću ureaze u amonijak koji se titrira standardnom otopinom klorovodične kiseline,
ili

3.2.5.2. gravimetrijski sa ksanthidrolom: bez velike greške može se koristiti koprecipitirani biuret za amidni dušik jer je njegov sadržaj relativno nizak prema apsolutnoj vrijednosti u složenim gnojivima,
ili

3.2.5.3. iz razlike prema Tablici 8.:

Tablica 8.

BROJ	NITRATNI DUŠIK	AMONIJSKI DUŠIK	CIJANAMID- NI DUŠIK	RAZLIKA
1	Odsutan	Prisutan	Prisutan	$(3.2.1.1.) - (3.2.4.2 + 3.2.6.)$
2	Prisutan	Prisutan	Prisutan	$(3.2.2.) - (3.2.4.2 + 3.2.6.)$

3	Odsutan	Prisutan	Odsutan	(3.2.1.1.) – (3.2.4.2.)
4	Prisutan	Prisutan	Odsutan	(3.2.2.) – (3.2.4.2.)

3.2.6. Cijanamidni dušik taloženjem kao srebrov spoj, a dušik se u talogu određuje po Kjeldahalovoj metodi

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. Kalijev sulfat za analize

4.2. Željezov prah reduciran vodikom (propisana količina željeza mora reducirati najmanje 50 mg nitrarnog dušika)

4.3. Kalijev tiocijanat za analize

4.4. Kalijev nitrat za analize

4.5. Amonijev sulfat za analize

4.6. Urea za analize

4.7. Razrijeđena otopina sumporne kiseline 1:1:

pomiješati 1 volumen sumporne kiseline ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) s 1 volumenom vode

4.8. Standardna otopina sumporne kiseline: 0,2 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/l}$

4.9. Koncentrirana otopina natrijevog hidroksida. Vodena otopina sa oko 30% (m/V) NaOH, bez amonijaka

4.10. Standardna otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida: 0,2 mol/l, bez karbonata

$c(\text{KOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$

4.11. Otopina kositrovog klorida

Otopiti 120 g $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ u 400 ml koncentrirane klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) i dopuniti vodom do jedne litre. Otopina mora biti kristalno bistra i svježe pripremljena neposredno prije upotrebe.

Napomena

Važno je provjeriti redukcijsku jakost kositrovog klorida: otopiti 0,5 g $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ u 2 ml koncentrirane klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) i dopuniti vodom do 50 ml. Nakon toga dodati 5 g Rochelleove soli (kalijev natrijev tartarat) te dovoljnu količinu natrijevog bikarbonata do lužnate otopine provjerene lakmus papirom.

Titirati otopinom joda 0,1 mol/l uz prisutnost otopine škroba kao indikatora

1 ml 0,1 mol/l jodne otopine odgovara 0,01128 g $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Najmanje 80% ukupnog kositra prisutnog u pripremljenoj otopini mora biti u dvovalentnom obliku. Za titraciju je potrebno najmanje 35 ml otopine joda 0,1 mol/l.

4.12. Sumporna kiselina ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$)

4.13. Razrijeđena klorovodična kiselina: pomiješati jedan volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s jednim volumenom vode

4.14. Octena kiselina: 96 – 100%-tna

4.15. Otopina sumporne kiseline koja sadrži oko 30% H_2SO_4 (m/V)

4.16. Željezov sulfat: kristalinični $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$

4.17. Standardna otopina sumporne kiseline: 0,1 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$

4.18. Oktil alkohol

4.19. Zasićena otopina kalijevog karbonata

4.20. Standardna otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida: 0,1 mol/l, bez karbonata

$c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$

4.21. Standardna otopina barijevog hidroksida

4.22. Otopina natrijevog karbonata: 10% (m/V)

4.23. Klorovodična kiselina: 2 mol/l

$c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$

4.24. Standardna otopina klorovodične kiselina: 0,1 mol/l

$c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

4.25. *Otopina ureaze*

Staviti 0,5 g aktivne ureaze u 100 ml destilirane vode. Koristeći klorovodičnu kiselinu 0,1 mol/l (4.24.), podesiti pH na 5,4 pomoću pH metra.

4.26. *Ksanthidrol*

5% otopina u etanolu ili metanolu (4.31.) (ne koristiti proizvode koji imaju visoki sadržaj netopivog ostataka). Otopina se može čuvati 3 mjeseca u dobro zatvorenoj boci zaštićenoj od svjetla.

4.27. Bakrov oksid (CuO): 0,3 do 0,4 g po određivanju ili odgovarajuća količina bakrovog sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$) od 0,95 do 1,25 g po određivanju

4.28. Kamenčići za reguliranje vrenja oprani u klorovodičnoj kiselini i kalcinirani

4.29. *Otopine indikatora*

4.29.1. Otopina A: Otopiti 1 g metilnog crvenila u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i dopuniti vodom do jedne litre.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i dopuniti do jedne litre.

Pomiješati jedan volumen otopine A s dva volumena otopine B.

Indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj otopini i zelen u lužnatoj otopini.

Koristiti 0,5 ml (10 kapi) ove otopine.

4.29.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g indikatora metilnog crvenila u 50 ml 95%-tnog etanola. Dopuniti vodom do 100 ml i po potrebi profiltrirati. Ovaj indikator (4 ili 5 kapi) se može koristiti umjesto prethodno navedenog.

4.30. *Indikator papiri*

Lakmus bromtimol plavi (ili neki drugi osjetljivosti pH od 6 – 8).

Etanol ili metanol: otopina 95%-tna.

5. OPREMA

5.1. *Aparatura za destilaciju*

Vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

5.2. *Aparatura za određivanje amonijskog dušika prema analitičkoj tehnici 7.2.5.3. (Slika 14.)*

Aparatura se sastoji od staklene posude posebnog oblika koja je na vrhu spojena s hvatačem kapi i vertikalnom cijevi za dovod zraka. Cijevi mogu biti spojene na tikvicu pomoću probušenog gumenog čepa. Važno je koristiti prilagodljiv oblik vrha cijevi kroz koju struji zrak, kako bi mjehurići plina bili precizno provedeni kroz otopinu u posudi u kojoj se apsorbiraju. Najbolji mehanizam je oblik gljive s vanjskim promjerom 20 mm na kojem je 6 otvora od 1 mm oko ruba vanjske strane.

5.3. *Aparatura za određivanje dušika po postupku ureaze (7.2.6.1.)*

Sastoji se od Erlenmayerove tikvice od 300 ml s posebnim lijevkom i malim apsorberom (Slika 15.).

5.4. Rotacijska mućkalica (35 – 40 okretaja u minuti)

5.5. pH metar

5.6. Peć s podešavanjem temperature

5.7. Stakleno posuđe:

Pipete od 2, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 ml,

Kjeldahlove tikvice dugog vrata od 300, 500 i 700 ml,

Odmjerne tikvice od 100, 250, 500 i 1000 ml,
Sinter lončić poroziteta 5 – 15 µ,
Tarionik.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. ANALITIČKA TEHNIKA

7.1. UKUPNI TOPIVI I NETOPIVI DUŠIK

7.1.1. U odsutnosti nitrata

7.1.1.1. Razgradnja

Odvagati količinu uzorka s točnošću 0,001 g koji sadrži najviše 100 mg dušika. Odvagu staviti u tikvicu za destilaciju (5.1.).

Dodati 10 – 15 g kalijevo sulfata (4.1.), katalizator (4.27.) i nekoliko granula za reguliranje vrenja (4.28.). Nakon toga dodati 50 ml razrijeđene sumporne kiseline (4.7.) i snažno promiješati. Najprije zagrijavati oprezno uz miješanje sve dok se ne prestane pjeniti. Zatim zagrijavati tako dugo da tekućina stalno vrije i ostaviti da kuha još sat nakon što otopina postane bistra, sprečavajući da se organske tvari ne hvataju za stijenke tikvice. Ostaviti da se ohladi. Pažljivo dodati oko 350 ml vode uz stalno miješanje. Voditi računa da je razgradnja u potpunosti završena. Nakon što se tikvica ohlad spojiti je na aparaturu za destilaciju (5.1.).

7.1.1.2. Destilacija amonijaka

Otpipetirati 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,2 mol/l (4.8.) u tikvicu za hvatanje destilata. Dodati indikator (4.29.1.) ili (4.29.2.). Voditi računa da je nastavak završetka hladila najmanje 1 cm ispod razine otopine.

Voditi računa da se izbjegne gubitak amonijaka, pažljivo dodati u tikvicu za destilaciju dovoljno koncentrirane otopine natrijeve lužine (4.9.) kako bi tekućina postala jako lužnata (120 ml općenito je dovoljno; provjeriti tako da se doda nekoliko kapi fenolftaleina. Na kraju destilacije otopina u tikvici mora ostati izrazito lužnata). Prilagoditi zagrijavanje tikvice tako da u pola sata izdestilira 150 ml destilata. Indikator papirom (4.30.) provjeriti da li je destilacija u potpunosti završena. Ako nije, destilirati sljedećih 50 ml i ponoviti test sve dok indikator papir (4.30.) ne pokaže neutralnu reakciju. Destilirati još nekoliko minuta s podignutim hladilom nekoliko milimetara iznad otopine. Višak kiseline titrirati standardnom otopinom kalijevo ili natrijevog hidroksida 0,2 mol/l (4.10.) do promjene boje indikatora.

7.1.1.3. Slijepa proba

Provesti slijepu probu, (bez uzorka) pod istim uvjetima i podatke uzeti u obzir kod izračuna konačnog rezultata.

7.1.1.4. Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevo hidroksida koncentracije 0,2 mol/l, koja se koristi kao slijepa proba, kada je u posudu za hvatanje destilata (5.1) pipetirano 50 ml standardne otopine sumporne kiseline koncentracije 0,2 mol/l (4.8),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevo hidroksida koncentracije 0,2 mol/l, upotrebljeni za analizu

M = masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

7.1.2. U prisutnosti nitrata

7.1.2.1. Ispitni uzorak

Odvagati količinu uzorka s točnošću od 0,001 g. Ispitivani uzorak ne smije sadržavati više od 40 mg nitrarnog dušika.

7.1.2.2. Redukcija nitrata

U malom tarioniku izmiješati uzorak za ispitivanje s 50 ml vode. Prenijeti s minimalnom količinom destilirane vode u Kjeldahlovu tikvicu od 500 ml. Dodati 5 g reduciranog željeza (4.2.) i 50 ml otopine kositrovog klorida (4.11.). Promućkati i ostaviti stajati pola sata. Za vrijeme stajanja promiješati svakih 10 do 20 minuta.

7.1.2.3. Kjeldahlova destilacija

Dodati 30 ml sumporne kiseline (4.12.), 5 g kalijevog sulfata (4.1.), propisanu količinu katalizatora (4.27.) i nekoliko granula za reguliranje vrenja (4.28.). Zagrijavati lagano s kruškastim staklenim nastavkom na grlu tikvice. Postepeno pojačavati zagrijavanje uz jednoliko miješanje tekućine kako bi se smjesa održavala u pokretu: tekućina potamni i zatim se razbistri uz nastajanje žuto – zelene bezvodne suspenzije željezovog sulfata. Nakon toga zagrijavati još jedan sat da se dobije bistra otopina održavajući lagano vrenje. Ostaviti da se ohladi. Oprezno isprati vrat tikvice s malo vode i dodati još 100 ml vode. Promiješati i prenijeti sadržaj tikvice u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti volumen vodom. Promućkati i filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu.

7.1.2.4. Analiza otopine

Otpipetirati alikvotni dio koji sadrži najviše 100 mg dušika u tikvicu aparature za destilaciju (5.1.). Razrijediti do 350 ml destiliranom vodom, dodati nekoliko granula za reguliranje vrenja (4.28.), spojiti tikvicu u aparaturu za destilaciju i nastaviti s određivanjem kako je opisano u točki 7.1.1.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7.1.2.5. Slijepa proba

Vidjeti točku 7.1.1.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7.1.2.6. Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,2 mol/l koja se koristi kao slijepa proba kada je u posudu za hvatanje destilata (5.1) pipetirano 50 ml standardne otopine sumporne kiseline koncentracije 0,2 mol/l (4.8),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l upotrebljeni za analizu

M = masa uzorka u gramima prisutna u alikvotnome dijelu uzeta iz 7.1.2.4.

7.2. OBLICI TOPIVOG DUŠIKA

7.2.1. Priprema otopine za analizu

Odvagati 10 g uzorka s točnošću 1 mg i staviti u odmjernu tikvicu od 500 ml.

7.2.1.1. U slučaju kada gnojiva ne sadrže cijanamidni dušik

Dodati u tikvicu od 50 ml vode a zatim 20 ml razrijeđene otopine klorovodične kiseline (4.13.). Promućkati i ostaviti da stoji sve do prestanka stvaranja ugljičnog dioksida. Zatim dodati 400 ml vode i mućkati pola sata na rotacijskoj mućkalici (5.4.). Dopuniti volumen vodom, promućkati i filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu.

7.2.1.2. U slučaju gnojiva koja sadrže cijanamidni dušik

U tikvicu od 400 ml dodati vode i nekoliko kapi metilnog crvenila (4.29.2.). Po potrebi zakiseliti otopinu upotrebom octene kiseline (4.14.). Dodati 15 ml octene kiseline (4.14.). Mućkati dva sata na rotacijskoj mućkalici (5.4.). Ako je potrebno, ponovno zakiseliti otopinu

tijekom postupka upotrebom octene kiseline (4.14.). Dopuniti volumen vodom, promućkati i odmah filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu i odmah odrediti cijanamidni dušik. U oba slučaja, određivanje različitih oblika topivog dušika provesti isti dan kada je otopina pripremljena, počevši s određivanjem cijanamidnog i amidnog dušika ako su pristutni.

7.2.2. Ukupno topivi dušik

7.2.2.1. U odsutnosti nitrata

Otpipetirati u Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml alikvotni dio filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.) koji sadrži najviše 100 mg dušika. Dodati 15 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.12.), 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakrovog sulfata (4.27.) i nekoliko granula za reguliranje vrenja (4.28.). Najprije lagano zagrijavati da započne razgradnja, a zatim na većoj temperaturi dok tekućina ne postane bezbojna ili blago zelenkasta, a do prestanka razvijanja bijelih para. Nakon hlađenja kvantitativno prenijeti otopinu u tikvicu za destilaciju, razrijediti vodom do oko 500 ml i dodati nekoliko granula za reguliranje vrenja (4.28.). Spojiti tikvicu u aparaturu za destilaciju (5.1.) i nastaviti s određivanjem kako je opisano u točki 7.1.1.2.

7.2.2.2. U prisutnosti nitrata

Odpipetirati u Erlenmeyerovu tikvicu od 500 ml alikvotni dio filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.) koji ne sadrži više od 40 mg nitrarnog dušika. U ovoj fazi analize ukupna količina dušika nije važna. Dodati 10 ml 30%-tne otopine sumporne kiseline (4.15.), 5 g reduciranog željeza (4.2.) i odmah poklopiti Erlenmeyerovu tikvicu sa satnim stakalcem. Lagano zagrijavati dok reakcija postane stalna, ali ne burna. U tom trenutku zaustaviti zagrijavanje i ostaviti tikvicu da odstoji najmanje tri sata na sobnoj temperaturi. Kvantitativno prenijeti vodom u odmjernu tikvicu od 250 ml, ostavljajući neotopljeno željezo i nadopuniti vodom do oznake. Dobro promućkati i odpipetirati alikvot koji sadrži najviše 100 mg dušika u Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml. Dodati 15 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.12.), 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakrovog sulfata (4.27.) i nekoliko granula za reguliranje vrenja (4.28.). Najprije lagano zagrijavati kako bi razgradnja počela, a zatim na većoj temperaturi dok tekućina ne postane bezbojna ili blago zelenkasta, a bijeli dim ne bude jasno vidljiv. Nakon hlađenja kvantitativno prenijeti otopinu u tikvicu za destilaciju, razrijediti vodom do otprilike 500 ml i dodati nekoliko granula za reguliranje vrenja (4.28.). Spojiti tikvicu u aparaturu za destilaciju (5.1.) i nastaviti s određivanjem kako je opisano u točki 7.1.1.2.

7.2.2.3. Slijepa proba

Vidjeti točku 7.1.1.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7.2.2.4. Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,2 mol/l koja se koristi kao slijepa proba kada je u posudu za hvatanje destilata (5.1) pipetirano 50 ml standardne otopine sumporne kiseline koncentracije 0,2 mol/l (4.8.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,2 mol/l koja se koristi za analizu,

M = masa uzorka u gramima sadržana u alikvotnome dijelu uzetom prema točkama 7.2.2.1. ili 7.2.2.2.

7.2.3. Ukupno topivi dušik bez nitrarnog dušika

Otpipetirati alikvotni dio filtrata iz točke 7.2.1.1. ili 7.2.1.2. koji ne sadrži više od 50 mg dušika, koji se treba odrediti, u Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml. Razrijediti do 500 ml vodom, dodati 5 g željezovog sulfata (4.16.), 20 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.12.) i nekoliko

granula za reguliranje vrenja (4.28.). Na početku zagrijavati lagano, a zatim povećavati temperaturu dok se ne pojave bijele pare. Nastaviti s razgradnjom 15 minuta. Prekinuti zagrijavati, dodati bakrov oksid (4.27.) kao katalizator i održavati temperaturu tako da se bijele pare razvijaju još daljnjih 10 do 15 minuta. Nakon hlađenja kvantitativno prenijeti sadržaj Kjeldahlove tikvice od 300 ml u Kjeldahlovu tikvicu od 700 ml aparature za destilaciju (5.1.). Razrijediti vodom do oko 500 ml i dodati nekoliko granula za reguliranje vrenja (4.28.). Spojiti tikvicu u aparaturu za destilaciju i nastaviti s određivanjem kako je opisano u točki 7.1.1.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7.2.3.1. Slijepa proba

Vidjeti točku 7.1.1.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7.2.3.2. Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,2 mol/l, koja se koristi kao slijepa proba, kada je u posudu za hvatanje destilata (5.1.), pipetirano 50 ml standardne otopine sumporne kiseline koncentracije 0,2 mol/l (4.8.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,2 mol/l, koja se koristi za analizu,

M = masa uzorka, u gramima, prisutna u alikvotnom dijelu uzetom za određivanje.

7.2.4. Nitratni dušik

7.2.4.1. U odsutnosti kalcijevog cijanamida

Dobije se razlikom između rezultata dobivenih u točkama 7.2.2.4. i 7.2.3.2. i/ili rezultata dobivenog u točki 7.2.2.4., i zbroja rezultata dobivenih u točki (7.2.5.2. ili 7.2.5.5.) i točki (7.2.6.3. ili 7.2.6.5. ili 7.2.6.6.)

7.2.4.2. U prisutnosti kalcijevog cijanamida

Dobije se razlikom između rezultata dobivenih u točkama 7.2.2.4. i 7.2.3.2. i između rezultata dobivenog u točki 7.2.2.4. i zbroja rezultata dobivenih u točki (7.2.5.5.), točki (7.2.6.3. ili 7.2.6.5. ili 7.2.6.6.) i točki (7.2.7.)

7.2.5. Amonijski dušik

7.2.5.1. Samo u prisutnosti amonijskog dušika i amonijskog i nitratnog dušika

Otpipetirati alikvotni dio filtrata iz točke 7.2.1.1. koji sadrži najviše 100 mg amonijskog dušika u tikvicu aparature za destilaciju (5.1.). Dodati vodu do ukupnog volumena od oko 350 ml i nekoliko kamenčića za vrenje (4.28.) zbog ravnomjernog vrenja. Spojiti tikvicu s aparaturom za destilaciju, dodati 20 ml otopine natrijevog hidroksida (4.9.) i destilirati kako je opisano u točki 7.1.1.2.

7.2.5.2. Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,2 mol/l koja se koristi kao slijepa proba kada je u posudu za hvatanje destilata (5.1.) pipetirano 50 ml standardne otopine sumporne kiseline koncentracije 0,2 mol/l (4.8.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,2 mol/l koja se koristi za analizu,

M = masa uzorka u gramima prisutna u alikvotnom dijelu uzetom za određivanje.

7.2.5.3. U prisutnosti dušika u obliku uree i/ili cijanamida

U suhu tikvicu aparature (5.2.) otpipetirati alikvotni dio filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.) koji sadrži najviše 20 mg amonijskog dušika. Zatim sastaviti aparaturu. U Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml otpipetirati 50 ml standardne otopine sumporne kiseline koncentracije 0,1 mol/l (4.17.) i dovoljno destilirane vode tako da razina tekućine bude otprilike 5 cm iznad otvora dovodne cjevčice. Kroz bočno grlo tikvice za reakciju dodati destiliranu vodu do volumena oko 50 ml. Promiješati. Da se izbjegne stvaranje pjene tijekom aeracije, dodati nekoliko kapi oktil alkohola (4.18.). Tada otopinu učiniti lužnatom koristeći 50 ml zasićene otopine kalijevog karbonata (4.19.) i odmah započeti s istjerivanjem amonijaka iz hladne suspenzije. Potrebno je snažno strujanje zraka do kraja (brzina protoka oko tri litre u minuti) koji je prethodno pročišćen propuštanjem kroz ispiralice koje sadrže razrjeđenu sumpornu kiselinu i razrjeđenu natrijevu lužinu. Umjesto stlačenog zraka može se koristiti i vakuum (vodena sisaljka) pod uvjetom da je dovodna cjevčica hermetički spojena na posudu koja se koristi za oslobađanje amonijaka. Uklanjanje amonijaka općenito je završeno nakon tri sata. Međutim, to je ipak dobro provjeriti promjenom prihvatne tikvice. Kada je postupak završen, odvojiti tikvicu od aparature, isprati vrh cjevčice i rubove tikvice s malo destilirane vode. Titrirati suvišak kiseline standardnom otopinom natrijeve lužine koncentracije 0,1 mol/l (4.20.) sve dok indikator iz (4.29.1.) ne postane zelen.

7.2.5.4. Slijepa proba

Vidjeti točku 7.1.1.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7.2.5.5. Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,1 mol/l koja se koristi kao u slijepoj probi kada je u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml aparature 5.2.

otpipetirano 50 ml standardne otopine sumporne kiseline koncentracije 0,1 mol/l (4.17.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,1 mol/l koja se koristi za analizu,

M = masa uzorka u gramima prisutna u alikvotnome dijelu za analizu.

7.2.6. Dušik u obliku uree

7.2.6.1. Metoda ureaze

U odmjernu tikvicu od 500 ml otpipetirati alikvotni dio filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.) koji ne sadrži više od 250 mg dušika u obliku uree. Za taloženje fosfata dodati malo zasićene otopine barijevog hidroksida (4.21.) sve do prestanka taloženja. Zatim ukloniti suvišak barijevih iona (i sve otopljene kalcijeve ione) uz pomoć 10%-tne otopine natrijevog karbonata (4.22.).

Ostaviti da se talog slegne i provjeriti je li došlo do potpunog taloženja. Nadopuniti do oznake promućkati i filtrirati kroz nabrani filter papir. Otpipetirati 50 ml filtrata u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml aparature (5.3.). Zakiseliti filtrat klorovodičnom kiselinom koncentracije 2 mol/l (4.23.) sve dok se ne dobije pH 3 izmjeren pomoću pH metra (5.5.). Zatim povećati pH na 5,4 s natrijevim hidroksidom koncentracije 0,1 mol/l (4.20.).

Da se izbjegne gubitak amonijaka, tijekom razgradnje pomoću ureaze zatvoriti

Erlenmeyerovu tikvicu staklenim čepom sa zasebnim lijevkom i malim apsorberom u kojem je točno 2 ml standardne otopine klorovodične kiseline koncentracije 0,1 mol/l (4.24.). Kroz zasebni lijevak dodati 20 ml otopine ureaze (4.25.) i ostaviti stajati jedan sat na temperaturi od 20 do 25 °C. Zatim otpipetirati 25 ml standardne otopine klorovodične kiseline koncentracije 0,1 mol/l (4.24.) u zasebni lijevak, ispustiti otopinu i zatim isprati s malo vode. Na isti način

kvantitativno prenijeti sadržaj apsorbera u otopinu koja se nalazi u Erlenmeyerovoj tikvici. Titrirati suvišak kiseline standardnom otopinom natrijevog hidroksida koncentracije 0,1 mol/l (4.20.), sve dok se ne dobije pH vrijednost 5,4 izmjerena pomoću pH metra.

7.2.6.2. Slijepa proba

Vidjeti točku 7.1.1.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7.2.6.3. Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,1 mol/l, koja se koristi u slijepoj probi, napravljenoj točno pod istim uvjetima kao i analiza,

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida koncentracije 0,1 mol/l, koja se koristi za analizu,

M = masa uzorka u gramima, prisutna u alikvotnom dijelu uzetom za analizu.

Napomena

(1) Nakon taloženja otopinama barijevog hidroksida i natrijevog karbonata, dopuniti do oznake, filtrirati i neutralizirati što je brže moguće.

(2) Titracija se također može provesti pomoću indikatora (4.29.2.), ali se završetak titracije teže zamijećuje.

7.2.6.4. Gravimetrijska metoda s ksanthidrolom

U čašu od 250 ml, otpipetirati alikvotni dio filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.) koji ne sadrži više od 20 mg uree. Dodati 40 ml octene kiseline (4.14.). Miješati staklenim štapićem, ostaviti da se talog slegne, pet minuta. Filtrirati kroz stakleni filter lončić u čašu od 100 ml, isprati s nekoliko mililitara octene kiseline (4.14.), zatim filtratu dodavati kap po kap 10 ml ksanthidrola (4.26.) uz stalno miješanje staklenim štapićem. Ostaviti da se taloži sve do pojave taloga i ponovno miješati jednu do dvije minute. Ostaviti stajati sat i pol. Filtrirati kroz stakleni filter lončić, koji je prethodno osušen i izvagan, lagano pritiskajući lijevak prema dolje.

Ispirati tri puta s 5 ml etanola (4.31.) ne pokušavati ukloniti svu octenu kiselinu. Staviti u sušionik i držati na temperaturi od 130 °C jedan sat (temperatura neka ne prelazi 145 °C). Ostaviti da se ohladi u eksikatoru i izvagati.

7.2.6.5. Prikaz rezultata

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

gdje je:

m_1 = masa dobivenog taloga u gramima,

M_2 = masa uzorka u gramima, prisutna u alikvotnome dijelu uzetom za određivanje.

Korekcija za slijepu probu. Biuret može biti izražen kao dušik u obliku uree bez neke veće pogreške, jer je njegov sadržaj malen u apsolutnoj vrijednosti u složenim gnojivima.

7.2.6.6. Metoda razlike

Dušik u obliku uree također se može izračunati u skladu s Tablicom 9.:

Tablica 9.

SLUČAJ	NITRATNI	AMONIJSKI	CIJANAMIDNI	N U OBLIKU UREE
--------	----------	-----------	-------------	-----------------

	N	N	N	
1	Odsutan	Prisutan	Prisutan	$(7.2.2.4.) - (7.2.5.5. + 7.2.7.)$
2	Prisutan	Prisutan	Prisutan	$(7.2.3.2.) - (7.2.5.5. + 7.2.7.)$
3	Odsutan	Prisutan	Odsutan	$(7.2.2.4.) - (7.2.5.5.)$
4	Prisutan	Prisutan	Odsutan	$(7.2.3.2.) - (7.2.5.5.)$

7.2.7. Cijanamidni dušik

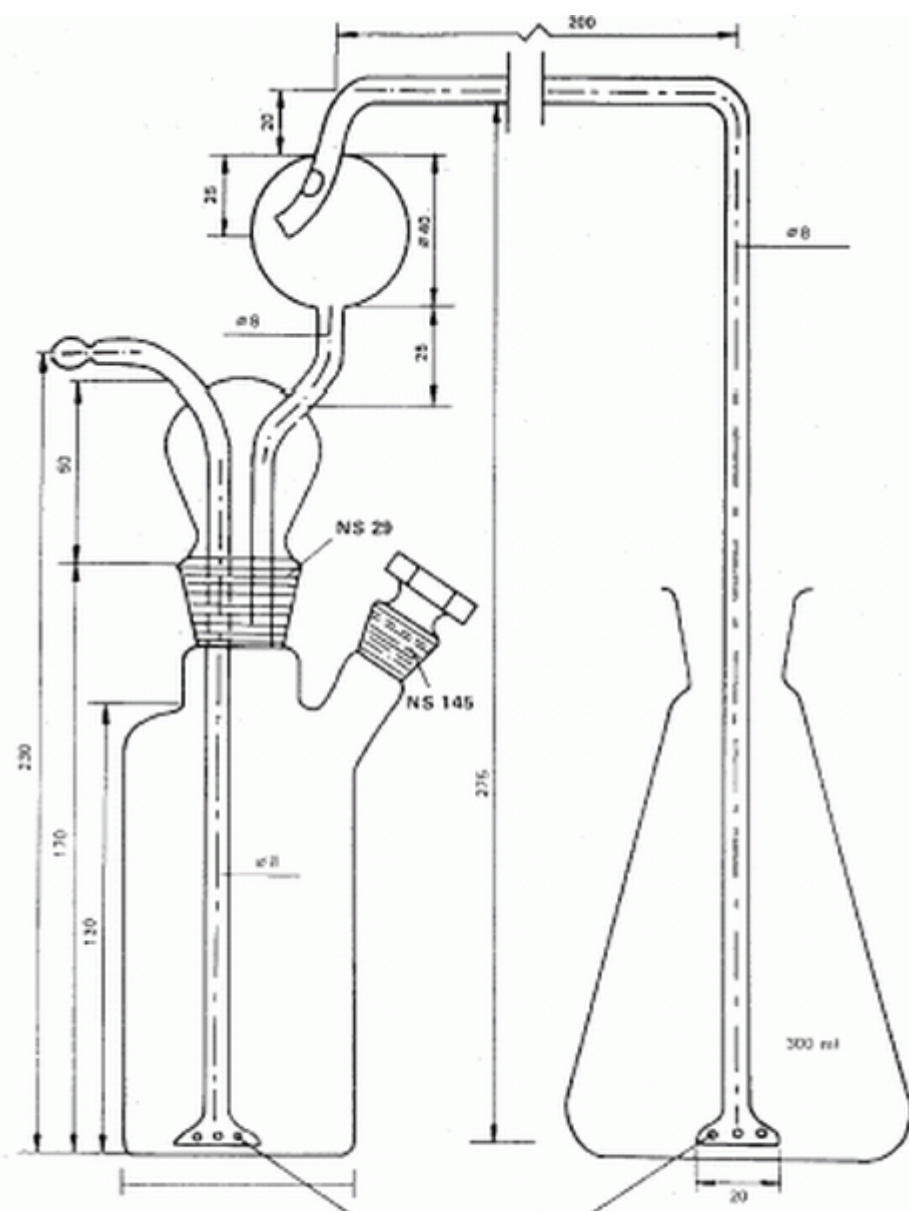
Uzeti jedan alikvotni dio filtrata (7.2.1.2.), koji sadrži 10 do 30 mg cijanamidnog dušika i staviti u čašu od 250 ml. Nastaviti analizu prema Metodi 2.4. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

8. PROVJERA REZULTATA

8.1. U određenim slučajevima može doći do razlike između ukupnog dušika dobivenog direktnim vaganjem uzorka (7.1.) i ukupo topivog dušika (7.2.2.). Međutim, razlika ne smije biti veća od 0,5%. Ako to nije slučaj, gnojivo sadrži oblike netopljivog dušika koji nisu uvršteni u popis u Dodatku I. ovoga Pravilnika.

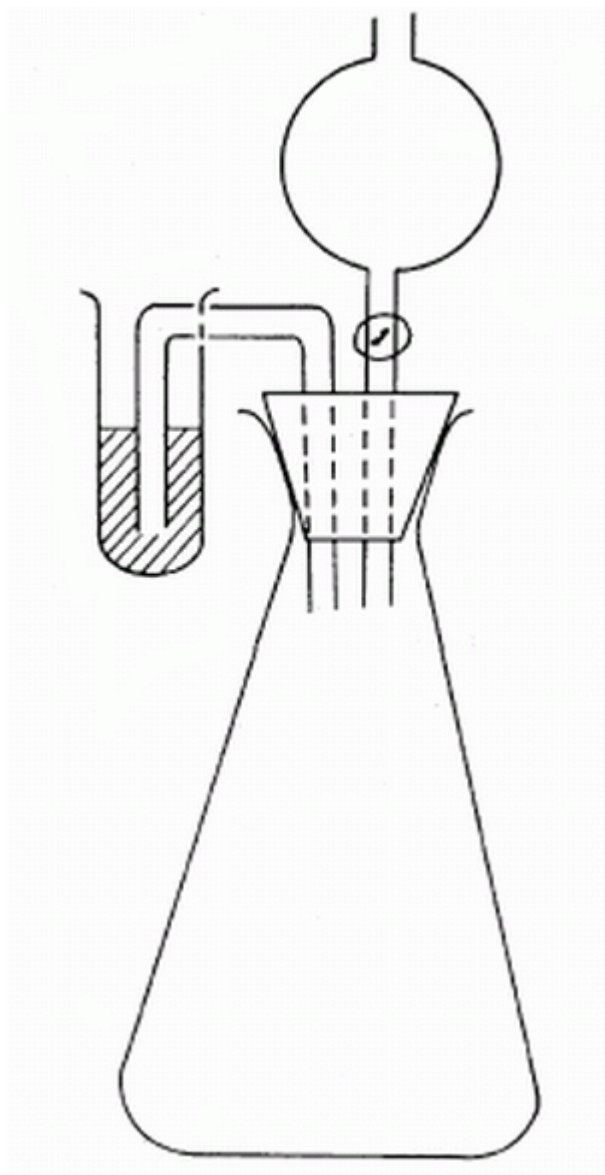
8.2. Prije svake analize, provjeriti ispravnost aparature i ispravnu primjenu metode sa standardnom otopinom koja uključuje različite oblike dušika u odnosima približnima u ispitnom uzorku. Standardna otopina se priprema iz standardnih otopina kalijevog tiocijanata (4.3.), kalijevog nitrata (4.4.), amonijevog sulfata (4.5.) i uree (4.6.).

Slika 14.: APARATURA ZA ODREĐIVANJE AMONIJSKOG DUŠIKA (7.2.5.3.)



otvor 1 mm u promjeru

Slika 15.: APARATURA ZA ODREĐIVANJE AMIDNOG DUŠIKA (7.2.6.1.)



Metoda 2.6.2.

ODREĐIVANJE RAZLIČITIH OBLIKA DUŠIKA U GNOJIVIMA KOJA SADRŽE
DUŠIK SAMO KAO NITRATNI, AMONIJSKI I AMIDNI DUŠIK

Preporuča se određivanje provesti sukladno metodi HRN ISO 5315.

1. PREDMET

Ova Metoda propisuje pojednostavljenu metodu za određivanje različitih oblika dušika u gnojivima koja sadrže dušik samo kao nitratni, amonijski i amidni.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda može se primjeniti za sva gnojiva navedena u Dodatku I. ovoga Pravilnika, koja sadrže isključivo nitratni, amonijski i amidni dušik.

3. NAČELO

Sljedeća određivanja, provode se u različitim dijelovima iste otopine uzorka.

3.1. Ukupno topivi dušik:

3.1.1. U odsutnosti nitrata, direktnom razgradnjom otopine po Kjeldahlu.

3.1.2. U prisutnosti nitrata, razgradnjom po Kjeldahlu u alikvotnome dijelu iz otopine nakon redukcije po Ulsch-u.

Amonijak se u oba slučaja određuje kao što je opisano u Metodi 2.1., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

3.2. Ukupno topivi dušik, izuzev nitratnog dušika, razgradnjom po Kjeldahlu nakon uklanjanja nitratnog dušika u kiselom mediju željeznim sulfatom, amonijak se određuje kako je opisano u Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

3.3. Nitratni dušik, iz razlike između 3.1.2. i 3.2., ili između ukupnog topljivog dušika (3.1.2.) i zbroja amonijskog i amidnog dušika (3.4.+3.5.).

3.4. Amonijski dušik, hladnom destilacijom nakon blagog zaluživanja, amonijak se hvata u otopinu sumporne kiseline i određuje kao u Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

3.5. Amidni dušik

3.5.1. Prevođenjem pomoću ureaze u amonijak koji se određuje titracijom standardnom otopinom klorovodične kiseline.

3.5.2. Gravimetrijski sa ksanthidrolom; može se koristiti koprecipitirani biuret izražen kao amidni dušik bez veće pogreške jer je njegov sadržaj relativno nizak prema apsolutnoj vrijednosti u složenim gnojivima.

3.5.3. Iz razlike prema Tablici 10.:

Tablica 10.

SLUČAJ	NITRATNI DUŠIK	AMONIJSKI DUŠIK	RAZLIKA
1	Odsutan	Prisutan	(3.1.1.) – (3.4.)
2	Prisutan	Prisutan	(3.2.) – (3.4.)

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. Kalijev sulfat za analizu

4.2. Željezo za analize, reducirano vodikom (propisana količina željeza mora odgovarati za redukciju najmanje 50 mg nitratnog dušika N)

4.3. Kalijev nitrat za analize

4.4. Amonijev sulfat za analize

4.5. Urea za analize

4.6. Otopina sumporne kiseline koncentracije 0,2 mol/l

c (1/2 H₂SO₄) = 0,2 mol/l

4.7. Koncentrirana otopina natrijevog hidroksida: Približno 30%-tna (m/v) vodena otopina NaOH, bez amonijaka

4.8. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida: 0,2 mol/l, bez karbonata

4.9. Sumporna kiselina gustoće (d₂₀ = 1,84 g/mol)

4.10. Razrijeđena klorovodična kiselina: pomiješati jedan volumen klorovodične kiseline (d₂₀ = 1,18 g/mol) s jednim volumenom vode

4.11. Octena kiselina: 96 do 100%-tna

4.12. Otopina sumporne kiseline koja sadrži oko 30% H₂SO₄ (m/v), bez amonijaka

4.13. Željezov sulfat: kristalni, FeSO₄ x 7H₂O

4.14. Standardna otopina sumporne kiseline: 0,1 mol/l

$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$

4.15. Oktil alkohol

4.16. Zasićena otopina kalijevog karbonata

4.17. Natrijev ili kalijev hidroksid: 0,1 mol/l

4.18. Zasićena otopina barijevog hidroksida

4.19. Otopina natrijevog karbonata: 10%-tna (m/v)

4.20. Klorovodična kiselina: 2 mol/l

4.21. Otopina klorovodične kiseline: 0,1 mol/l

4.22. *Otopina ureaze*

Napraviti suspenziju od 0,5 g aktivne ureaze u 100 ml destilirane vode upotrebom klorovodične kiseline 0,1 mol/l (4.21.), podesiti pH vrijednost na pH 5.4. pomoću pH metra.

4.23. *Ksanthidrol*

5%-tna otopina u etanolu ili metanolu (4.28.), (ne koristiti proizvode koji imaju visoki sadržaj netopljivog ostatka). Otopina se može čuvati tri mjeseca u dobro zatvorenoj boci u tami.

4.24. *Katalizator*

Bakrov oksid (CuO): 0,3 do 0,4 g po određivanju ili odgovarajuća količina bakrovog sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$) od 0,95 do 1,25 g po određivanju.

4.25. Granule plovuća oprane u klorovodičnoj kiselini i kalcinirane

4.26. *Otopine indikatora*

4.26.1. Mješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metilnog crvenila u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i dopuniti vodom do jedne litre.

Otopina B: Otopiti 1 g metilnog plavila u vodi i dopuniti do jedne litre.

Pomiješati jedan volumni dio otopine A s dva volumna dijela otopine B.

Ovaj indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj i zelen u lužnatoj otopini.

Upotrijebiti 0,5 ml (10 kapi) ovog indikatora.

4.26.2. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metilnog crvenila u 50 ml 95%-tnog etanola. Dopuniti vodom do 100 ml i po potrebi filtrirati. 4 ili 5 kapi ovog indikatora može se upotrijebiti umjesto prethodnog.

4.27. *Indikator papiri*

Lakmus, bromtimol plavi (ili neki drugi osjetljivosti na pH 6 do 8).

4.28. Etanol ili metanol: 95%-tna otopina (m/v)

5. OPREMA

5.1. *Aparatura za destilaciju*

Vidjeti Metodu 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

5.2. Aparatura za određivanje amonijskog dušika (7.5.1.)

Vidjeti Metodu 2.6.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika i Sliku 14.

5.3. Aparatura za određivanje amidnog dušika po ureaza postupku (7.6.1.)

Vidjeti Metodu 2.6.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika i Sliku 15.

5.4. Rotacijska mućkalica (35 do 40 okretaja u minuti)

5.5. pH metar

5.6. *Stakleno posuđe*

Pipete od 2, 5, 10, 25, 50 i 100 ml,

Kjeldahlove tikvice dugog vrata od 300, 500 i 700 ml,

Odmjerne tikvice od 100, 250, 500 i 1 000 ml,

Sinter lončić poroziteta od 5 do 15 μm ,

Tarionik.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. METODE

7.1. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

Izvagati 10 g uzorka s točnošću od 1 mg i prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dodati 50 ml vode i zatim 20 ml razrijeđene klorovodične kiseline (4.10.). Mućkati. Ostaviti stajati sve do prestanka oslobađanja CO₂. Dodati 400 ml vode; mućkati pola sata na mućkalici (5.4.); dopuniti vodom do oznake, promućkati i filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu.

7.2. UKUPNI DUŠIK

7.2.1. U odsutnosti nitrata

Otpipetirati u Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml, dio filtrata (7.1.) koji sadrži maksimalno 100 mg N. Dodati 15 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.9.), 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakrovog sulfata i (4.24.) i nekoliko staklenih kuglica koje reguliraju vrenje. U početku lagano zagrijavati da se pokrene reakcija, a zatim jače dok tekućina ne postane bezbojna ili blago zelenkasta i dok ne dođe do jasne pojave bijelih para. Nakon hlađenja, prenijeti otopinu u tikvicu za destilaciju, razrijediti vodom do 500 ml i dodati nekoliko kamenčića za reguliranje vrenja (4.25.). Spojiti tikvicu u aparaturu za destilaciju (5.1.) i postupiti kao što je opisano 7.1.1.2., Metoda 2.6.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7.2.2. U prisutnosti nitrata

U Erlenmeyerovu tikvicu od 500 ml otpipetirati alikvotni dio filtrata (7.1.) koji ne sadrži više od 40 mg nitrarnog N. U ovom dijelu analize ukupna količina N nije važna. Dodati 10 ml 30%-tne sumporne kiseline (4.12.), 5 g reduciranog željeza (4.2.) i odmah poklopiti Erlenmeyerovu tikvicu satnim staklom. Lagano zagrijavati dok reakcija ne postane snažna, ali ne burna. Prekinuti zagrijavanje i ostaviti najmanje tri sata pri sobnoj temperaturi. Kvantitativno prenijeti tekućinu u odmjernu tikvicu od 250 ml, zanemarujući neotopljeno željezo. Dopuniti vodom do oznake. Pažljivo promućkati. Otpipetirati dio, koji sadrži najviše 100 mg N, u Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml. Dodati 15 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.9.), 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakrovog sulfata (4.24.) i nekoliko staklenih kuglica za vrenje. Na početku umjereno zagrijavati da se pokrene reakcija, a zatim jače dok tekućina ne postane bezbojna ili blago zelenkasta i do pojave bijelih para. Nakon hlađenja, kvantitativno prenijeti otopinu u tikvicu za destilaciju, razrijediti vodom do oko 500 ml i dodati nekoliko zrnaca kamena plovučca (4.25.). Spojiti tikvicu u aparaturu za destilaciju (5.1.), i nastaviti s određivanjem kako je opisano u točki 7.1.1.2., Metode 2.6.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7.2.3. Slijepa proba

Provesti slijepu probu (izuzimajući uzorak) pod istim uvjetima, a rezultat upotrijebiti kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.2.4 Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l (4.8.), upotrebljeni za slijepu probu, kada je u tikvicu za hvatanje destilata stavljeno 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,2 mol/l (4.6.).

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l (4.8.), upotrebljeni za analizu,

M = masa uzorka za ispitivanje, u gramima, sadržana u alikvotnome dijelu iz točke 7.2.1. ili 7.2.2.

7.3. UKUPAN DUŠIK KOJI ISKULJUČUJE NITRATNI N

7.3.1 Analiza

U Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml otpipetirati alikvotni dio filtrata (7.1.) koji ne sadrži više od 50 mg N koji se određuje. Razrijediti do 100 ml vodom, dodati 5 g željezovog sulfata (4.13.), 20 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.9.) i nekoliko staklenih kuglica za vrenje. Na početku lagano zagrijavati, a zatim jače sve do pojave bijelih para. Nastaviti s reakcijom još 15 minuta. Prekinuti zagrijavanje, dodati 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakrovog sulfata (4.24.) kao katalizatora. Nastaviti sa zagrijavanjem i održavati razvijanje bijelih para daljnjih 10 do 15 minuta. Nakon hlađenja, kvantitativno prenijeti sadržaj Kjeldahlove tikvice u tikvicu za destilaciju (5.1). Razrijediti do oko 500 ml vodom i dodati nekoliko zrnaca kamena plovučca (4.25.). Spojiti tikvicu na aparaturu za destilaciju i nastaviti s određivanjem kao u (7.1.1.2.), Metode 2.6.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7.3.2 Slijepa proba

Vidjeti točku 7.2.3.

7.3.3 Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l (4.8.), upotrebljeni za slijepu probu, kada je u tikvicu za hvatanje destilata stavljeno 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,2 mol/l (4.6.).

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, upotrebljeni za analizu,

M = masa uzorka za ispitivanje, u gramima, sadržana u alikvotnome dijelu uzorka za određivanje.

7.4. NITRATNI DUŠIK

Dobiva se iz razlike:

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3)$$

ili

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.5)$$

ili

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6)$$

7.5. AMONIJSKI DUŠIK

7.5.1. Analiza

U suhu tikvicu aparature (5.2.), otpipetirati alikvotni dio filtrata (7.1.) koji sadrži najviše 20 mg amonijskog dušika. Spojiti aparaturu. Otpipetirati u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml, 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,1 mol/l (4.14.) i onoliku količinu destilirane vode tako da razina tekućine bude otprilike 5 cm iznad otvora dovodne cjevčice. Kroz bočni vrat tikvice za reakciju, dodati destiliranu vodu tako da se dobije volumen otprilike 50 ml.

Promućkati. Da se izbjegne stvaranje pjene, pri protoku plina, dodati nekoliko kapi oktil alkohola (4.15.). Dodati 50 ml zasićene otopine kalijevog karbonata (4.16.), i odmah započeti s odvođenjem tako oslobođenog amonijaka iz hladne suspenzije. U tu svrhu potreban je intenzivan protok zraka, (protok otprilike tri litre u minuti) prethodno pročišćen prolaskom kroz ispiralice koje sadrže razrijeđenu sumpornu kiselinu i razrijeđeni natrijev hidroksid. Umjesto korištenja zraka pod pritiskom, može se koristiti i vakuum (vakuum sisaljka koja je hermetički spojena na aparaturu).

Postupak uklanjanja amonijaka općenito je završen nakon tri sata.

Međutim, poželjno se uvjeriti u to promjenom Erlenmeyerove tikvice. Kada je postupak

završen, odvojiti Erlenmeyerovu tikvicu od aparature, isprati kraj dovodne cjevčice i stijenke Erlenmeyerove tikvice s malo destilirane vode, a suvišak kiseline titrirati standardnom otopinom natrijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.).

7.5.2. Slijepa proba

Vidjeti točku 7.2.3.

7.5.3 Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.), koja se koristi za slijepu probu, kada je u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml, aparature (5.2.), stavljeno 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,1 mol/l (4.14.).

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.), koja se koristi za analizu uzorka.

M = masa uzorka, u gramima, sadržana u alikvotnome dijelu za analizu.

7.6. AMIDNI DUŠIK

7.6.1. Metoda ureaze

U odmjernu tikvicu od 500 ml, otpipetirati alikvotni dio filtrata (7.1.) koji ne sadrži više od 250 mg amidnog. Za taloženje fosfata, dodati odgovarajuću količinu zasićene otopine barijevog hidroksida (4.18.), sve dok ne prestane taloženje. Ukloniti suvišak barijevih iona (i sve otopljene kalcijeve ione) pomoću 10%-tne otopine natrijevog karbonata (4.19.). Ostaviti da se istaloži i provjeriti da li je taloženje završeno. Dopuniti do oznake, promućkati i filtrirati kroz nabrani filter papir. Otpipetirati 50 ml filtrata u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml aparature (5.3.). Zakiseliti klorovodičnom kiselinom 2 mol/l (4.20.) do pH 3,0 uz pomoć pH metra. Povećati pH na 5,4 uz pomoć natrijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.). Da se izbjegne gubitak amonijaka, prilikom hidrolize ureazom, zatvoriti Erlenmeyerovu tikvicu čepom na koji je spojen lijevak za dokapavanje i apsorber koji sadrži točno 2 ml standardne otopine klorovodične kiseline 0,1 mol/l (4.21.). Pomoću lijevka za dokapavanje, dodati 20 ml otopine ureaze (4.22.). Ostaviti da odstoji jedan sat pri 20 do 25 °C. Otpipetirati 25 ml standardne otopine klorovodične kiseline 0,1 mol/l (4.21.) u lijevak za dokapavanje i pustiti da istječe u otopinu i zatim isprati s malo vode. Kvantitativno prenijeti sadržaj apsorbera u otopinu koja se nalazi u Erlenmeyerovoj tikvici. Titrirati suvišak kiseline standardnom otopinom natrijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.), sve dok ne postigne pH vrijednost od 5,4 izmjerena pomoću pH metra.

Napomene

(1) Nakon taloženja otopinama barijevog hidroksida i natrijevog karbonata, dopuniti do oznake, filtrirati i neutralizirati što je brže moguće.

(2) Titracija se također može provoditi korištenjem otopine indikatora (4.26.), iako je promjenu boje teže primijetiti.

7.6.2 Slijepa proba

Vidjeti točku 7.2.3.

7.6.3. Prikaz rezultata

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

gdje je:

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.), koja se koristi

za slijepu probu, provedenu pod točno istim uvjetima kao i analiza,

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.), koja se koristi za analizu uzorka,

M = masa uzorka, u gramima, sadržana u alikvotnom dijelu uzetom za analizu.

7.6.4. Gravimetrijska metoda sa ksanthidrolom

U čašu od 100 ml, otpipetirati alikvotni dio filtrata (7.1.) koji ne sadrži više od 20 mg uree.

Dodati 40 ml octene kiseline (4.11.). Miješati staklenim štapićem jednu minutu. Ostaviti pet minuta da se sav talog slegne. Filtrirati, isprati s nekoliko mililitara octene kiseline (4.11.).

Filtratu dodati, kap po kap, 10 ml ksanthidrola (4.23.) uz neprestano miješanje staklenim štapićem. Ostaviti da se sve istaloži jednu do dvije minute i ponovo promiješati. Ostaviti stajati sat i pol. Filtrirati kroz stakleni sinter lijevak, prethodno osušen i izvagan, uz smanjeni pritisak, isprati tri puta s 5 ml etanola (4.28.), bez namjere potpunog uklanjanja octene kiseline. Staviti u sušionik jedan sat na 130 °C (temperatura neka ne prelazi 145 °C). Ohladiti u eksikatoru i izvagati.

7.6.5. Prikaz rezultata

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

gdje je:

m = masa dobivenog taloga u gramima,

M = masa uzorka, u gramima, sadržana u alikvotnome dijelu za određivanje.

Slijepu probu uzeti u račun. Općenito, biuret se može izraziti kao amidni dušik bez veće pogreške, jer je njegova količina male apsolutne vrijednosti u složenim gnojivima.

7.6.6. Metoda razlike

Amidni N može se također izračunati kako je navedeno u Tablici 11.:

Tablica 11.

SLUČAJ	NITRATN N	AMONIJSKI N	AMIDNI N
1	Odsutan	Prisutan	(7.2.4.) – (7.5.3.)
2	Prisutan	Prisutan	(7.3.3.) – (7.5.3.)

8. PROVJERA

Prije svake analize, provjeriti ispravnost aparature i ispravnu primjenu metode standardnom otopinom koja sadrži različite oblike dušika u omjerima približnim onima u uzorku. Ova se standardna otopina priprema iz standardnih otopina kalijevog nitrata (4.3.), amonijevog sulfata (4.4.) i uree (4.5.).

Metode 3.

FOSFOR

Metode 3.1.

EKSTRAKCIJA

Metoda 3.1.1.

EKSTRAKCIJA FOSFORA TOPIVOG U MINERALNIM KISELINAMA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje fosfora topivog u mineralnim kiselinama.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Primjenjiva je isključivo za jednostavna fosforna gnojiva (Dodatak I. Tablica A.2. ovoga Pravilnika) i složena NPK, NP i PK gnojiva navedena u Dodatku I. Tablicama B.1., B.2. i B.4. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Ekstrakcija fosfora iz gnojiva smjesom dušične i sumporne kiseline.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. Koncentrirana sumporna kiselina ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$).

4.2. Koncentrirana dušična kiselina ($d_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$).

5. OPREMA

Standardna laboratorijska oprema.

5.1. Kjeldahlova tikvica volumena najmanje 500 ml ili tikvica ravnog dna od 250 ml sa staklenom cijevi koja čini povratno hladilo.

5.2. Odmjerna tikvica od 500 ml.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK

Odvagati 2,5 g pripremljenog uzorka s točnošću 0.001 g i staviti u suhu Kjeldahlovu tikvicu.

7.2. EKSTRAKCIJA

Dodati 15 ml vode i miješati da se napravi suspenzija. Dodati 20 ml dušične kiseline (4.2.) i pažljivo 30 ml sumporne kiseline (4.1.).

Kada prestane jaka reakcija s početka, lagano dovesti sadržaj do vrenja i kuhati 30 minuta.

Pustiti da se ohladi i oprezno uz miješanje, dodati oko 150 ml vode. Nastaviti kuhati još 15 minuta.

Ohladiti sadržaj i tekućinu kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti volumen, promućkati i filtrirati kroz suhi nabrani filter papir, bez fosfata, uz odbacivanje prvog dijela filtrata.

7.3. ODREĐIVANJE

Određivanje fosfora na tako pripremljenome alikvotnome dijelu otopine provesti gravimetrijski po Metodi 3.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, ili spektrofotometrijski sukladno HRN 1102, točkama 6.4.2. i 6.4.3. za gnojiva koja ne sadrže metafosfate, pirofosfate i polifosfate.

Metoda 3.1.2.

EKSTRAKCIJA FOSFORA TOPIVOG U 2%-TNOJ MRAVLJOJ KISELINI (20 g/l)

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje fosfora, topivog u 2%-tnoj mravljjoj kiselinu (20 g/l).

2. PODRUČJE PRIMJENE

Isključivo za fino mljevene sirove fosfate.

3. NAČELO

Razlika između tvrdih i mekih prirodnih fosfata je topivost fosfora u mravljjoj kiselinu ekstrahiranoj pod određenim uvjetima.

4. REAGENSI

4.1. Otopina mravlje kiseline, 2% (20 g/l).

Napomena:

Staviti 82 ml mravlje kiseline (koncentracije 98-100%; $d_{20} = 1,22$ g/ml) u tkvicu od 5 litara i dopuniti destiliranom vodom.

5. OPREMA

Standardna laboratorijska oprema

5.1. Odmjerna tikvica od 100 ml (npr. po Stohmanu)

5.2. Rotacijska mućkalica (35 – 40 okretaja/minuti)

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK

Odvagati 5 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,001 g i staviti u suhu odmjernu (Stohmanovu) tikvicu (5.1.) sa širokim grlom.

7.2. EKSTRAKCIJA

Uz stalno miješanje tikvice rukom, dodati 2%-tnu mravlju kiselinu (4.1.) temperature 20 (\pm 1)0C sve do približno 1 cm ispod građirane oznake te dopuniti volumen. Začepiti tikvicu gumenim čepom i mućkati 30 minuta pri 20 (\pm 2)0C na rotacijskoj mućkalici (5.2.).

Filtrirati otopinu kroz suhi nabrani filter papir bez fosfata u suhu staklenu posudu. Odbaciti prvi dio filtrata.

7.3. ODREĐIVANJE

Odrediti fosfor u alikvotnome dijelu poptuno bistrog filtrata, gravimetrijski sukladno Metodi 3.2., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Metoda 3.1.3.

EKSTRAKCIJA FOSFORA TOPIVOG U 2% LIMUNSKOJ KISELINI (20 g/l)

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje fosfora topivog u 2%-tnoj limunskoj kiselinu (20 g/l).

2. PODRUČJE PRIMJENE

Primjenjuje se za bazične tipove troske (Dodatak I. Tablica A.2. ovoga Pravilnika), i za složena NPK, NP i PK gnojiva (Dodatak I. Tablice B.1., B.2. i B.4. ovoga Pravilnika).

3. NAČELO

Ekstrakcija fosfora iz gnojiva, s 2%-tnom otopinom limunske kiseline (20 g/l) u zadanim uvjetima.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. Otopina 2%-tne limunske kiseline (20 g/l) pripremljena iz kristalinične limunske kiseline ($C_6H_8O_7 \times H_2O$).

Napomena

Provjeriti koncentraciju otopine limunske kiseline titracijom 10 ml te otopine sa standardnom otopinom natrijevog hidroksida 0,1 mol/l upotrebljavajući fenolftalein kao indikator.

Ako je otopina ispravna utrošak standardne otopine treba biti 28,55 ml.

5. OPREMA

5.1. Rotacijska mućkalica (35 – 40 okretaja/minuti).

6. PRIPREMA UZORKA

Analizu provesti na dijelu uzorka dobivenom pažljivim miješanjem originalnog uzorka da se osigura homogenost, prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK

Odvagati 5 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,001 g i staviti u suhu odmjernu tikvicu sa širokim vratom volumena 500 ml, da se osigura temeljito miješanje tekućine.

7.2. EKSTRAKCIJA

Dodati 500 (± 1) ml otopine limunske kiseline, temperature 20(± 1)°C. Kada se dodaju prvi mililitri reagensa snažno promućkati rukom da se spriječi formiranje grudica i ljepljenje čestica za stijenku. Začepiti tikvicu gumenim čepom i mućkati na rotacijskoj mućkalici (5.1.) točno 30 minuta, na temperaturi 20 (± 2)°C.

Odmah filtrirati kroz suhi nabrani filter papir bez fosfata u suhu staklenu posudu i odbaciti prvih 20 ml filtrata. Nastaviti filtrirati sve dok se ne dobije dovoljna količina filtrata za određivanje fosfora.

7.3. ODREĐIVANJE

Odrediti fosfor u alikvotnome dijelu ekstrakta, gravimetrijski sukladno Metodi 3.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika ili spektrofotometrijski sukladno HRN 1103, točkama 6.4.2. i 6.4.3. za gnojiva koja ne sadrže metafosfate, pirofosfate i polifosfate.

Metoda 3.1.4.

EKSTRAKCIJA FOSFORA TOPIVOG U NEUTRALNOM AMONIJEVOM CITRATU

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje fosfora topivog u neutralnom amonijevom citratu.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Primjenjuje se za sva gnojiva topiva u neutralnom amonijevom citratu navedena u Dodatku I. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Ekstrakcija fosfora u neutralnom amonijevom citratu (pH = 7) na temperaturi pri 65°C, pod određenim uvjetima.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda

4.1. Otopina neutralnog amonijevog citrata (pH = 7).

Ova otopina mora sadržavati 185 g/l kristalinične limunske kiseline i imati specifičnu težinu $d = 1,09$ g/ml pri 20°C i pH 7,0.

Reagens se priprema na sljedeći način:

Otopiti 370 g kristalinične limunske kiseline ($C_6H_8O_7 \times H_2O$) u 1,5 l vode i pripremiti približno neutralnu otopinu dodavanjem 345 ml otopine amonijevog hidroksida (28 – 29% NH_3). Ako je koncentracija amonijaka niža od 28% dodati proporcionalno veću količinu otopine amonijevog hidroksida i razrijediti limunsku kiselinu s proporcionalno manjom količinom vode.

Ohladiti i provjeriti neutralnost otopine uranjanjem elektroda pH-metra u otopinu. Dodati 28 – 29%-tnog amonijaka kap po kap uz stalno miješanje (mehaničkom mješalicom) dok se ne postigne pH točno 7, pri 20°C. Tada dopuniti volumen do 2 litre i ponovo provjeriti pH.

Držati reagens u zatvorenoj posudi i povremeno provjeravati pH.

5. OPREMA

5.1. Čaša od 2 litre

5.2. pH-metar

5.3. Erlenmayerova tikvica od 200 ili 250 ml

5.4. Odmjerna tikvica od 500 i 2000 ml

5.5. Vodena kupelj termostatirana na 65°C, opremljena s prikladnom mješalicom.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK

Odvagati 1 ili 3 g analiziranog gnojiva (prema Dodatku I. Tablicama A.2., B.1., B.2. i B.4. ovoga Pravilnika) u Erlenmayerovu tikvicu od 200 ili 250 ml koja sadrži 100 ml otopine neutralnog amonijevog citrata predhodno zagrijane na 65°C.

7.2. ANALIZA OTOPINE

Začepiti Erlenmayerovu tikvicu i mućkati da bi se spriječilo stvaranje grudica. Skinuti čep s Erlenmayerove tikvice, da bi se izjednačio pritisak i ponovo začepiti. Staviti tikvicu u vodenu kupelj i održavati temperaturu sadržaja tikvice pri točno 65°C uz stalno miješanje. Tijekom miješanja nivo suspenzije u tikvici stalno mora biti ispod razine vode u vodenoj kupelji⁽¹⁵⁾.

Mehanička mješalica regulirana je tako da se osigura kompletno miješanje suspenzije.

Nakon miješanja od jednog sata, izvaditi Erlenmayerovu tikvicu iz vodene kupelji.

Odmah ohladiti pod tekućom vodom na sobnu temperaturu i sadržaj kvantitativno prenijeti iz Erlenmayerove tikvice pomoću boce za ispiranje u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti vodom do oznake i snažno promućkati. Filtrirati kroz suhi nabrani filter papir bez fosfata (srednje brzine) u suhu posudu uz odbacivanje prvog dijela filtrata (oko 50 ml).

Potrebno je skupiti oko 100 ml bistrog filtrata.

7.3. ODREĐIVANJE

Određivanje fosfora u tako dobivenom ekstraktu provesti sukladno Metodi 3.2., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

⁽¹⁵⁾ Ako nije dostupna mehanička mješalica, tikvica može biti promješana ručno svakih 5 minuta.

Metoda 3.1.5.

EKSTRAKCIJA U LUŽNATOM AMONIJEVOM CITRATU

Metoda 3.1.5.1.
EKSTRAKCIJA TOPIVOG FOSFORA PREMA PETERMANNU
NA 65°C

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje fosfora topivog u lužnatom amonijevom citratu.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Isključivo za taloženi dikalcijev fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$).

3. NAČELO

Ekstrakcija fosfora otopinom lužnatog amonijevog citrata (Petermann) pri temperaturi 65 °C pod specifičnim uvjetima.

4. REAGENSI

Destilirana voda ili demineralizirana voda koja ima iste karakteristike kao i destilirana voda.

4.1. Petermanova otopina

Limunska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$): 173 g/l

Amonijak: 42 g/l amonijskog dušika

pH između 9,4 i 9,7

4.1.1. Priprema iz diamonijevog citrata:

U odmjernoj tikvici od 5 litara otopiti 931 g diamonijevog citrata (molekulske mase 226,19) u oko 3500 ml vode. Staviti na kupelj s tekućom vodom, miješati, hladiti i u malim obrocima dodavati amonijak. Na primjer, $d_{20} = 0,906 \text{ g/ml}$ odgovara 20,81% m/m amonijskog dušika, odnosno potrebno je upotrijebiti 502 ml otopine amonijaka. Podesiti temperaturu na 20 °C, dopuniti volumen destiliranom vodom i promućkati.

4.1.2. Priprema iz limunske kiseline i amonijaka:

U tikvici volumena 5 litara otopiti 865 g limunske kiseline monohidrata u oko 2500 ml destilirane vode. Staviti tikvicu u ledenu kupelj i dodavati otopinu amonijaka u malim obrocima uz stalno miješanje upotrebljavajući lijevak uronjen u otopinu limunske kiseline zbog isparavanja. Na primjer, $d_{20} = 0,906 \text{ g/ml}$ odgovara 20,81% m/m amonijskog dušika odnosno potrebno je dodati 1114 ml otopine amonijaka. Podesiti temperaturu na 20 °C, i odmjernu tikvicu dopuniti destiliranom vodom do oznake i promućkati.

Provjeriti sadržaj amonijskog dušika kako slijedi:

Prenijeti 25 ml otopine u odmjernu tikvicu od 250 ml, dopuniti volumen destiliranom vodom i promućkati. Odrediti sadržaj amonijskog dušika u 25 ml otopine prema Metodi 2.1., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Ako je otopina ispravna mora se upotrijebiti 15 ml otopine H_2SO_4 $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$.

Ako je koncentracija amonijskog dušika veća od 42 g/l, NH može biti istisnut u struji inertnog plina ili umjerenim grijanjem kako bi se pH vratio na 9,7. Provesti drugo određivanje.

Ako je koncentracija amonijskog dušika manja od 42 g/l biti će potrebno dodati masu M otopine amonijaka:

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

ili volumen

$$V = \frac{M}{0,906}$$

pri 20 °C.

Ako je V manje od 25 ml dodati direktno u tikvicu od 5 litara, masu od $V \times 0,173$ g praškaste limunske kiseline.

Ako je V veći od 25 ml, bit će potrebno napraviti novu litru reagensa na sljedeći način:

Odvagati 173 g limunske kiseline. Otopiti u 500 ml vode. Uzeti u obzir mjere predostrožnosti i dodati ne više od $225 + V \times 1,206$ ml otopine amonijaka koji je upotrebljen za pripremu 5 litara reagensa. Dopuniti volumen vodom do 1000 ml i promućkati.

Pomiješati ovu litru otopine s 4975 ml prethodno pripremljene.

5. OPREMA

5.1. Vodena kupelj koja može održavati temperaturu $65 (\pm 1) ^\circ\text{C}$.

5.2 Odmjerna tikvica od 500 ml (npr. po Stohmanu).

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK

Odvagati 1 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,001 g i prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 ml (5.2.)

7.2. EKSTRAKCIJA

Dodati 200 ml otopine lužnatog amonijevog citrata (4.1.). Začepiti tikvicu i snažno ručno promućkati da se izbjegne formiranje grudica i spriječiti bilo kakvo prijanjanje tvari na stijenke.

Staviti tikvicu u vodenu kupelj pri $65 ^\circ\text{C}$ i miješati svakih 5 minuta tijekom prvih pola sata.

Nakon svakog miješanja podignuti čep i izjednačiti pritisak. Razina vode u vodenoj kupelji trebala bi biti iznad nivoa otopine u tikvici. Ostaviti tikvicu u vodenoj kupelji još jedan sat pri $65 ^\circ\text{C}$ uz promiješanje svakih 10 minuta. Izvaditi tikvicu i ohladiti na temperaturu od $20 ^\circ\text{C}$, dopuniti volumen od 500 ml vodom. Promućkati i filtrirati kroz suhi nabrani filter papir bez fosfata, uz odbacivanje prvog dijela filtrata.

7.3. ODREĐIVANJE

Određivanje na alikvotnome dijelu tako dobivene otopine, ekstrahiranog fosfora provesti sukladno Metodi 3.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Metoda 3.1.5.2.

EKSTRAKCIJA TOPIVOG FOSFATA PREMA PETERMAN NU NA SOBNOJ TEMPERATURI

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje fosfora topivog u hladnom lužnatom amonijevom citratu.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Isključivo za topive fosfate.

3. NAČELO

Ekstrakcija fosfora pri temperaturi oko 20 °C, otopinom lužnatog amonijevog citrata (Petermannova otopina) u određenim uvjetima.

4. REAGENSI

Vidjeti Metodu 3.1.5.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

5. OPREMA

5.1. Standardna laboratorijska oprema i odmjerne tikvice od 250 ml (npr. po Stohmanu)

5.2. Rotacijska mućkalica (35 – 40 okretaja/minuti)

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK

Odvagati 2,5 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,001 g i staviti u odmjernu tikvicu od 250 ml (5.1.).

7.2. EKSTRAKCIJA

Dodati oko 50 ml Petermannove otopine pri 20 °C, snažno promućkati da se spriječi stvaranje grudica i prijanjanje čestica na stijenke tikvice. Dopuniti Petermannovom otopinom do oznake i začepiti tikvicu gumenim čepom. Mućkati 2 sata na rotacijskoj mućkalici (5.2.). Odmah filtrirati kroz suhi nabrani filter papir bez fosfata u suhu posudu uz odbacivanje prvog dijela filtrata.

7.4. ODREĐIVANJE

Određivanje fosfora, provesti u alikvotnome dijelu tako dobivene otopine sukladno Metodi 3.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Metoda 3.1.5.3.

EKSTRAKCIJA FOSFORA TOPIVOG U JOULIEVOM LUŽNATOM AMONIJEVOM CITRATU

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje fosfora topivog u Joulievom lužnatom amonijevom citratu.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Za sva jednostavna i složena fosforna gnojiva u kojima se fosfor nalazi u aluminijskoj kalcijevom obliku.

3. NAČELO

Ekstrakcija s otopinom lužnatog amonijevog citrata na oko 20 °C određenog sastava uz snažno mućkanje (i gdje je moguće u prisutnosti oksina).

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. Joulieva alkalna otopina amonijevog citrata

Ova otopina sadrži 400 g limunske kiseline i 153 g NH₃ na litru. Tu je sadržaj slobodnog amonijaka oko 55 g/l. Može se prirediti jednom od niže opisanih metoda.

4.1.1. U odmjernoj tikvici od 1 litre otopiti 400 g limunske kiseline (C₆H₈O₇ x H₂O) u oko

600 ml amonijaka ($d_{20} = 0,925$ g/ml, npr. 200 g NH_3/l). Limunska kiselina se dodaje uzastopno u obrocima od 50 – 80 g održavajući temperaturu ispod 50 °C. Dopuniti volumen amonijakom do 1 litre.

4.1.2 U odmjernoj tikvici od 1 litre otopiti 432 g dibazičnog amonijeveg citrata ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$) u 300 ml vode. Dodati 440 ml amonijaka ($d_{20} = 0,925$ g/ml). Dopuniti volumen vodom do 1 litre.

Napomena

Provjeriti sadržaj ukupnog amonijaka.

Uzeti 10 ml uzorka citratne otopine i staviti u tikvicu od 250 ml. Dopuniti volumen destiliranom vodom. Odrediti sadržaj amonijskog dušika u 25 ml ove otopine sukladno Metodi 2.1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

1 ml H_2SO_4 c ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$) = 0,5 mol/l = 0,008516 g NH_3

Pod ovim uvjetima reagens se smatra ispravnim kada se broj mililitara potrošenih za titraciju nalazi između 17,7 i 18 ml.

Ako nije tako, dodati 4,25 ml amonijaka ($d_{20} = 0,925$ g/ml) za svakih 0,1 ml ispod 18 ml gore određenih.

4.2. Praškasti 8-hidroksikinolin (oksin).

5. OPREMA

5.1. Standardna laboratorijska oprema i mali stakleni ili porculanski tarionik s tučkom.

5.2. Odmjerne tikvice od 500 ml

5.3. Odmjerna tikvica od 1000 ml.

5.4. Rotacijska mućkalica (35-40 okretaja/minuti).

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK

Odvagati 1 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,0005 g i staviti u mali tarionik. Dodati 10 kapi citrata (4.1), da se navlaži, i vrlo pažljivo mrviti s tučkom.

7.2. EKSTRAKCIJA

Dodati 20 ml amonijeveg citrata (4.1.) i mrviti tučkom, ostaviti oko 1 minutu da se slegne. Dekantirati tekućinu u odmjernu tikvicu od 500 ml, zadržavajući čestice koje se mogu izgubiti od prethodnog vlažnog mrvljenja. Dodati 20 ml citratne otopine (4.1.) na ostatak, mrviti kao gore i dekantirati tekući dio u odmjernu tikvicu. Ponoviti postupak 4 puta tako da na kraju petog puta sav uzorak bude prebačen u tikvicu. Ukupna količina citrata upotrebljena za ovaj postupak mora biti oko 100 ml.

Isprati tučak i tarionik u odmjernu tikvicu, s 40 ml destilirane vode.

Začepiti tikvicu i mućkati tri sata na rotacijskoj mućkalici (5.4.).

Tikvicu ostaviti stajati 15 do 16 sati i ponovo mućkati pod istim uvjetima 3 sata. Tijekom cijelog postupka temperaturu održavati pri 20 (± 2) °C.

Dopuniti destiliranom vodom do oznake. Filtrirati kroz suhi filter papir uz odbacivanje prvog dijela filtrata. Bistri dio filtrata sakupljati u suhu tikvicu.

7.3. ODREĐIVANJE

Određivanje fosfora u alikvotnome dijelu ekstrahirane otopine provesti prema Metodi 3.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

8. DODATAK

Uz uporabu oksina ovu metodu moguće je primjeniti za gnojiva koja sadrže magnezij.

Upotreba je preporučljiva kada je sadržaj magnezija i fosfornog anhidrida veći od 0,03 ($\text{Mg/P}_2\text{O}_5 > 0,03$). U tom slučaju dodati 3 g oksina na vlažni uzorak za analizu. Upotreba oksina nije potrebna u odsutnosti magnezija, jer se kod određivanja ne pojavljuju smetnje. Ukoliko se zna da nije prisutan magnezij, ne upotrebljava se oksin.

Metoda 3.1.6. EKSTRAKCIJA VODOTOPIVOG FOSFORA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje vodotopivog fosfora.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Sva jednostavna i složena fosforna gnojiva u kojima se određuje vodotopivi fosfor.

3. NAČELO

Ekstrakcija u vodi mućkanjem pod određenim uvjetima.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda.

5. OPREMA

Odmjerna tikvica od 500 ml (npr. po Stohmannu)

Rotacijska mućkalica (35-40 okretaja/minuti)

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK

Odvagati 5 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,001 g i staviti u odmjernu tikvicu od 500 ml (5.1.).

7.2. EKSTRAKCIJA

U tikvicu dodati 450 ml vode čija temperatura mora biti između 20 i 25 °C.

Mućkati na rotacijskoj mućkalici (5.2.) 30 minuta.

Dopuniti vodom do oznake, snažno promućkati i filtrirati kroz suhi nabrani filter papir bez fosfata u suhu posudu.

7.3. ODREĐIVANJE

Određivanje fosfora provesti u alikvotnome dijelu otopine gravimetrijski sukladno Metodi 3.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, ili spektrofotometrijski sukladno HRN 1102, točkama 6.4.2. i 6.4.3 za gnojiva koja ne sadrže metafosfate, pirofosfate i polifosfate.

Metoda 3.2. ODREĐIVANJE EKSTRAHIRANOG FOSFORA GRAVIMETRIJSKA METODA S KINOLIN FOSFORMOLIBDATOM

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje fosfora u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za određivanje različitih oblika fosfora iz svih ekstrakata gnojiva⁽¹⁶⁾.

⁽¹⁶⁾ Fosfor topiv u mineralnim kiselinama, vodotopivi fosfor, fosfor topiv u otopinama amonijevog citrate, fosfor topiv u 2% – tnoj limunskoj kiselini I fosfor topiv u 2% – tnoj mravljoj kiselini

3. NAČELO METODE

Nakon moguće hidrolize, različiti oblici fosfora ili ortofosfata ili ortofosfatni ioni talože se u kiselom mediju u obliku kinolin fosformolibdata.

Nakon filtriranja i ispiranja talog se suši pri temperaturi 250 °C i važe.

U gore spomenutom slučaju nisu uočene smetnje spojeva koji se mogu naći u otopini (mineralne i organske kiseline, amonijevi ioni, topivi silikati itd.), ako se za taloženje koristi reagens baziran na natrijvom ili amonijevom molibdatu.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. Koncentrirana dušična kiselina ($d_{20} = 1,40$ g/ml)

4.2. Priprema reagensa

4.2.1. Priprema reagensa baziranog na natrijevom molibdatu.

Otopina A: Otopiti 70 g natrijevog molibdata dihidrata u 100 ml destilirane vode.

Otopina B: Otopiti 60 g limunske kiseline monohidrata u 100 ml destilirane vode i dodati 85 ml koncentrirane dušične kiseline (4.1.).

Otopina C: Pomiješati otopinu A i otopinu B da se dobije otopina C

Otopina D: U 50 ml destilirane vode dodati 35 ml koncentrirane dušične kiseline (4.1.), zatim 5 ml svježe destiliranog kinolina. Ovu otopinu dodati u otopinu C, snažno promućkati i pustiti stajati preko noći u mraku. Nakon toga podesiti destiliranom vodom volumen do 500 ml, ponovo promiješati i filtrirati kroz stakleni sinter lijevak (5.6.).

4.2.2. Priprema reagensa baziranog na amonijevom molibdatu

Otopina A: U 300 ml destilirane vode otopiti 100 g amonijevog molibdata uz blago zagrijavanje i povremeno miješanje.

Otopina B: Otopiti 120 g limunske kiseline monohidrata u 200 ml destilirane vode i dodati 170 ml koncentrirane dušične kiseline (4.1.)

Otopina C: Dodati 10 ml svježe destiliranog kinolina u 70 ml koncentrirane dušične kiseline (4.1.).

Otopina D: Polako, ali uz stalno miješanje otopinu A dodati u otopinu B. Nakon snažnog mućkanja dodati otopinu C, dopuniti do 1 litre i ponovo promućkati. Pustiti stajati dva dana u mraku i filtrirati kroz stakleni sinter lijevak (5.6.).

Reagensi 4.2.1. i 4.2.2. mogu biti upotrebljeni na isti način. Oba se moraju čuvati u mraku, u zatvorenoj polietilenskoj boci.

5. OPREMA

5.1. Standardna laboratorijska oprema i Erlenmayerova tikvica širokog grla od 500 ml.

5.2. Graduirane pipete od 10, 25 i 50 ml

5.3. Lončić za filtriranje poroziteta 5 – 20 μ m

5.4. Büchnerova boca

5.5. Sušionik namješten na temperaturu 250 (± 10) °C

5.6. Stakleni sinter lijevak poroziteta 5 – 20 μ m

6. POSTUPAK

6.1. OBRADA OTOPINE

Odpipetirati alikvotni dio ekstrakta gnojiva (prema Tablici 12.) koji sadrži oko 0,01 g PO i staviti u Erlenmayerovu tikvicu od 500 ml. Dodati 15 ml koncentrirane dušične kiseline⁽¹⁷⁾

(4.1.) i razrijediti vodom na oko 100 ml.

Tablica 12.: ODREĐIVANJE ALIKVOTNIH DIJELOVA OTOPINE FOSFATA

% P ₂ O ₅ U GNOJIVU	% P U GNOJIVU	UZORAK ZA ANALIZU (g)	RAZRIJEĐENJE (do ml)	UZORAK (ml)	RAZRIJEĐENJE (do ml)	UZORAK ZA TALOŽENJE (ml)	FAKTOR PRETVORBE KINOLIN FOSFORMOLIBDATA (F) u% P ₂ O ₅	FAKTOR PRETVORBE KINOLIN FOSFORMOLIBDATA (F") u% P
5 – 10	2,2 – 4,4	1	500	-	-	50	32,074	13,984
		5	500	-	-	10	32,074	13,984
10 – 25	4,4 – 11,0	1	500	-	-	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
>25	>11	1	500	-	-	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

⁽¹⁷⁾ 21 ml, kada otopina za taloženje sadrži više od 15 ml citratne otopine (neutralni citrat, Peterman ili Joulhe alkalni citrat).

6.2. HIDROLIZA

U prisutnosti metafosfata, pirofosfata ili polifosfata u otopini je potrebno provesti hidrolizu kako slijedi.

Sadržaj u Erlenmayerovoj tikvici staviti da polako kuha i održavati temperaturu dok hidroliza nije potpuna (to obično traje 1 sat). Da bi se izbjegao gubitak prskanjem i prekomjernim uparavanjem koje će smanjiti početni volumen više od polovice, potrebno je koristiti povratno hladilo. Nakon hidrolize dopuniti destiliranom vodom na početni volumen.

6.3. VAGANJE LONČICA

Osušiti lončiće za filtriranje (5.3.) najmanje 15 min u sušioniku pri 250 (± 10) °C. Izvagati ih nakon hlađenja u eksikatoru.

6.4. TALOŽENJE

Kiselu otopinu u Erlenmayerovoj tikvici zagrijati do vrenja i započeti taloženje s kinolin fosformolibdatom. Dodavati 40 ml reagensa za taloženje (4.2.1.) ili (4.2.2.)⁽¹⁸⁾ kap po kap uz konstantno miješanje. Staviti Erlenmayerovu tikvicu u vodnu kupelj 15 min uz povremeno miješanje. Otopina se može filtrirati odmah ili nakon hlađenja.

6.5. FILTRIRANJE I ISPIRANJE

Filtrirati otopinu dekantacijom pod vakuumom. Oprati talog u Erlenmayerovoj tikvici s 30 ml vode. Dekantirati i filtrirati otopinu. Ponoviti postupak 5 puta. Kvantitativno prenijeti ostatak taloga u lončić i isprati vodom. Isprati 4 puta s 20 ml vode i ostaviti da se talog osuši prije svakog dodatka. Potpuno osušiti talog.

6.6. SUŠENJE I VAGANJE

Obrisati vanjsku stranu lončića filter papirom. Prenijeti lončić u sušionik (5.5.) na temperaturu 250 °C i ostaviti tamo do stalne mase (obično 15 min). Ostaviti da se ohladi u eksikatoru na sobnu temperaturu i odmah izvagati.

6.7. SLIJEPA PROBA

Za svaku seriju određivanja potrebno je napraviti slijepu probu, upotrebom samo reagensa i otopina upotrebljenih u ekstrakciji (citronska kis. itd.) i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

6.8. PROVJERA

Provesti određivanje upotrebom alikvotnog dijela otopine kalijevog dihidrogen fosfata koja sadrži 0,01 g PO.

⁽¹⁸⁾ Za taloženje fosfata iz otopine koja sadrži više od 15 ml citratne otopine (neutralni, Petermanov ili Jouliev), koja treba biti zakiseljena s 21 ml conc HNO₃ prema 6.1. upotrijebiti 80 ml reagensa za taloženje.

7. PRIKAZ REZULTATA

Ako je analizirani uzorak razrijeđen kao u Tablici 12., primjenjuje se sljedeća formula:

$$\% P \text{ u gnojivu} = (A - a) \times F'$$

ili

$$\% P_2O_5 \text{ u gnojivu} = (A - a) \times F$$

gdje je:

A = masa kinolin fosformolibdata, u gramima

a = masa kinolin fosformolibdata dobivena u slijepoj probi, u gramima

F i F' = faktori dati u zadnje dvije kolone Tablice 12.

Za uzorke čija se razrijeđenja razlikuju od onog u Tablici 12. primjenjuje se sljedeća formula:

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

ili

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

gdje je:

f i f' = faktori pretvorbe kinolin fosformolibdata u P₂O₅ = 0,032074 (f) ili u P = 0,013984 (f')

D = faktor razrjeđenja

M = masa uzorka za ispitivanje, u gramima

Metoda 4.

KALIJ

Metoda 4.1.

ODREĐIVANJE VODOTOPIVOG KALIJA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje vodotopivog kalija.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Sva jednostavna i složena kalijeva gnojiva navedena u Dodatku I. tablicama A.3., B.1., B.3. i B.4. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Kalij u uzorku analizira se otapanjem tvari u vodi. Nakon uklanjanja ili vezanja supstanci koje

mogu smetati kalij se kvantitativno određuje taloženjem u blago lužnatom mediju u obliku kalijevog tetrafenilborata.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. *Formaldehid*

Bistra otopina formaldehida 25-35%.

4.2. Kalijev klorid za analizu

4.3. *Otopina natrijevog hidroksida, 10 mol/l*

Pažnja, treba koristiti samo natrijev hidroksid bez kalija.

4.4. *Otopina indikatora*

Otopiti 0,5 g fenolftaleina u 90%-tnom etanolu i dopuniti volumen do 100 ml.

4.5. *Otopina EDTA*

Otopiti 4 g dinatrijeve soli etilendiaminotetraoctene kiseline dihidrata u vodi u odmjernoj tikvici od 100 ml. Dopuniti volumen i promućkati. Reagens čuvati u plastičnoj boci.

4.6. *Otopina STPB*

Otopiti 32,5 g natrijevog tetrafenilborata u 480 ml vode, dodati 2 ml otopine natrijevog hidroksida (4.3) i 20 ml otopine magnezijevog klorida (100 g $MgCl_2 \times 6 H_2O$ na 1 litru). Miješati 15 minuta i filtrirati kroz fini filter papir bez pepela.

Reagens čuvati u plastičnoj boci.

4.7. *Tekućina za ispiranje*

Razrijediti 20 ml STPB otopine (4.6.) i dopuniti vodom do 1000 ml.

4.8. *Bromna voda*

Zasićena otopina broma u vodi.

5. OPREMA

5.1. Odmjerna tikvica od 1000 ml

5.2. Čaša od 250 ml.

5.3. Lončić za filtriranje poroziteta 5-20 μm

5.4. Sušionik namješten na temperaturu 120 (\pm 10) °C.

5.5. Eksikator

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

U slučaju kalijevih soli uzorak mora biti dobro usitnjen da bi se dobio reprezentativan uzorak za analizu. Za ove proizvode upotrijebiti Metodu 1. 6. (a) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK

Odvagati 10 g pripremljenog uzorka s točnošću 0,001 g (5 g za kalijeve soli koje sadrže više od 50% kalijevog oksida).

Staviti uzorak za ispitivanje u čašu od 600 ml, dodati oko 400 ml vode i kuhati oko 30 min.

Ohladiti i kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 1000 ml, dopuniti volumen, promućkati i filtrirati u suhu posudu. Odbaciti prvih 50 ml filtrata (vidjeti opasku na proceduru u postupku 7.6.).

7.2. PRIPREMA ALIKVOTNOG DIJELA ZA TALOŽENJE

Otpipetirati alikvotni dio filtrata koji sadrži 25-50 mg kalija (prema Tablici 13.) i staviti u čašu od 250 ml. Ako je potrebno podesiti volumen na 50 ml s vodom.

Za uklanjanje smetnji dodati 10 ml otopine EDTA (4.5.), nekoliko kapi otopine fenolftaleina (4.4.) i uz miješanje kap po kap otopine natrijevog hidroksida (4.3.) do promjene boje u

crveno. Na kraju dodati nekoliko kapi natrijevog hidroksida da se osigura suvišak (obično je dovoljno 1 ml natrijevog hidroksida za neutralizaciju uzorka i suvišak).

Za uklanjanje suviška amonijaka (vidjeti opasku na proceduru u postupku 7.6.(b)). Oprezno kuhati 15 minuta.

Ako je potrebno dodati vode da se dobije volumen od 60 ml.

Pustiti otopinu da zakuha, ukloniti čašu s grijača i dodati 10 ml formaldehida (4.1.). Dodati nekoliko kapi fenoltaleina, i ako je potrebno, nešto više natrijevog hidroksida, dok se ne pojavi jasna crvena boja. Pokriti čašu satnim staklom i staviti u vodenu kupelj 15 min.

7.3. VAGANJE LONČICA

Sušiti lončić za filtriranje (5.3.) do konstantne mase u sušioniku (5.4.) pri 120 °C oko 15 min.

Pustiti da se lončić ohladi u eksikatoru i nakon toga izvagati.

7.4. TALOŽENJE

Ukloniti čašu s vodene kupelji i uz miješanje dodavati kap po kap 10 ml otopine STPB (4.6.).

Dodavanje traje oko 2 minute. Sačekati najmanje 10 minuta prije filtriranja.

7.5. FILTRIRANJE I ISPIRANJE

Filtrirati pod vakuumom u izvagani lončić, isprati čašu s tekućinom za ispiranje (4.7.), oprati talog tri puta s tekućinom za ispiranje (ukupno 60 ml otopine za ispiranje) i dva puta s 5 do 10 ml vode.

Potpuno osušiti talog.

7.6. SUŠENJE I VAGANJE

Obrisati lončić izvana s filter papirom. Staviti lončić sa sadržajem u sušionik sat i pol na temperaturu od 120 °C. Ostaviti lončić da se ohladi u eksikatoru na sobnu temperaturu i odmah izvagati.

Opaska na proceduru

(a) Ako je filtrat tamno obojen pipetom otpipetirati alikvot koji sadrži najviše 100 mg KO u odmjernu tikvicu od 100 ml. Dodati bromnu vodu i kuhati dok se ne ukloni suvišak broma. Poslije hlađenja dopuniti volumen, filtrirati i kvantitativno odrediti kalij u alikvotnome dijelu filtrata.

(b) Kada u uzorku nije prisutan amonijakalni dušik ili ga ima u maloj količini ne treba kuhati 15 min.

7.7. ALIKVOTNI DIJELOVI UZORKA KOJI SE TREBAJU UZETI I FAKTORI PRETVORBE

Tablica 13.: ZA METODU 4

% K ₂ O U GNOJIVU	% K U GNOJIVU	UZORAK ZA ANALIZU (g)	UZORAK EKSTRAHIRANE OTOPINE ZA RAZRJEĐENJE (ml)	RAZRJEĐENJE(do ml)	ALIKVOTNI DIO UZORKA UZET ZA TALOŽENJE (ml)	FAKTOR PRETVORBE (F) % K ₂ O/ g TPBK	FAKTOR PRETVORBE (F'') % K ₂ O/ g TPBK
5 – 10	4,2 – 8,3	10	-	-	50	26,280	21,812
10 – 20	8,3 – 16,6	10	-	-	25	52,560	43,624
20 – 50	16,6 – 41,5	10	-	-	10	131,400	109,060
20-50	16,6– 41,5	10	50	250	50	131,400	109,060
>50	>41,5	5	-	-	10	262,800	218,120
>50	>41,5	5	50	250	50	262,800	218,120

7.8. SLIJEPA PROBA

Za svaku seriju određivanja provesti slijepu probu uz upotrebu istih količina reagenasa kao kod analize uzorka i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.9. PROVJERA

Da bi dobili provjeru metode analize, provesti određivanje na alikvotnome dijelu vodene otopine kalijevog klorida koja ne sadrži više od 40 mg K_2O .

8. PRIKAZ REZULTATA

Ako se upotrebljavaju uzorci za analizu i razrjeđenja prikazana u Tablici 13., primjenjuje se sljedeća formula:

$$\% K_2O \text{ u gnojivu} = (A - a) \times F$$

ili

$$\% K \text{ u gnojivu} = (A - a) \times F'$$

gdje je:

A = masa taloga u uzorku, izražena u g

a = masa taloga u slijepoj probi, izražena u g

F i F' = faktori (vidjeti Tablicu 13.).

S uzorcima i razrjeđenjima koji su različiti od onih prikazanih u Tablici 13. upotrebiti sljedeće formule:

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

ili

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

gdje je:

f = faktor pretvorbe KTPB u K_2O = 0,1314

f' = faktor pretvorbe KTPB u K = 0,10906

D = faktor razrjeđenja

M = masa uzorka za analizu, u gramima

Metoda 5.

ODREĐIVANJE VLAGE

Određivanje vlage provesti sukladno metodi HRN ISO 760 (Karl Fischerova metoda).

Metoda 6.

KLOR

Metoda 6.1.

ODREĐIVANJE KLORIDA U ODSUTNOSTI ORGANSKIH TVARI

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje klorida, u odsutnosti organskih tvari.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Primjenjuje se za sva gnojiva koja ne sadrže organske tvari.

3. NAČELO

Kloridi otopljeni u vodi talože se u kiselom mediju pomoću suviška standardne otopine srebrovog nitrata. Suvišak se titrira otopinom amonijevog tiocijanata u prisutnosti željezovog amonijevog sulfata (Volhardova metoda).

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda, bez klorida.

4.1. Nitrobenzen ili dietil eter

4.2. Dušična kiselina: 10 mol/l

4.3. *Otopina indikatora*

Otopiti 40 g željezovog amonijevog sulfata $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \times (\text{NH}_4)\text{SO}_4 \times 24 \text{ H}_2\text{O}$, u vodi i dopuniti do jedne litre.

4.4. Standardna otopina srebrovog nitrata: 0,1 mol/l

Priprema

Kako je ova sol higroskopna i ne može se osušiti bez rizika od raspadanja, uputno je izvagati oko 9 g, otopiti u vodi i dopuniti volumen do jedne litre. Podesiti koncentraciju na 0,1 mol/l titracijom s AgNO_3 0,1 mol/l.

5. OPREMA

5.1. Rotacijska mućkalica (35 do 40 okretaja u minuti)

5.2. Birete

5.3. Odmjerna tikvica od 500 ml

5.4. Erlenmeyerova tikvica od 250 ml

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK I PRIPREMA OTOPINE

Odvagati 5 g uzorka, s točnošću 0,001 g, u odmjernu tikvicu od 500 ml i dodati 450 ml vode. Mućkati pola sata na rotacijskoj mućkalici (5.1.), dopuniti destiliranom vodom do 500 ml, promućkati i filtrirati u čašu.

7.2. ODREĐIVANJE

Otpipetirati alikvotni dio filtrata koji ne sadrži više od 0,150 g klorida. Na primjer 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) ili 100 ml (1 g). Ako je uzeti uzorak manji od 50 ml, neophodno je podesiti volumen destiliranom vodom do 50 ml.

Dodati 5 ml dušične kiseline 10 mol/l (4.2.), 20 ml otopine indikatora (4.3.) i dvije kapi standardne otopine amonijevog tiocijanata (iz birete, koja je za ovu priliku podešena na nulu). Zatim iz birete dodati standardnu otopinu srebrovog nitrata (4.4.) u suvišku od 2 do 5 ml. Dodati 5 ml nitrobenzena ili 5 ml dietil etera (4.1.) i dobro promiješati da nastane grudasti talog. Titrirati višak srebrovog nitrata amonijevim tiocijanatom 0,1 mol/l (4.5.), dok se ne pojavi crveno-smeđa boja koja ostaje nakon što se tikvica lagano promiješa.

Napomena

Nitrobenzen ili dietil eter (ali prije svega nitrobenzen) sprečavaju reakciju srebrovog klorida s

ionima tiocijanata. Na taj način dobije se jasna promjena boje.

7.3. SLIJEPA PROBA

Provesti slijepu probu (izostavljajući uzorak) pod istim uvjetima i uzeti u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. PROVJERA

Prije određivanja, provjeriti točnost metode koristeći alikvotni dio svježe pripremljene otopine kalijevog klorida, koji sadrži poznatu količinu od 100 mg klorida.

8. PRIKAZ REZULTATA

Rezultat analize iskazati kao maseni postotak klorida sadržanog u uzorku za analizu.

Postotak klorida (Cl) u gnojivu je:

$$\% \text{ klorida} = 0,003456 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

gdje je

V_z = broj mililitara srebrovog nitrata 0,1 mol/l,

V_{cz} = broj mililitara srebrovog nitrata 0,1 mol/l, korištenog za slijepu probu,

V_a = broj mililitara amonijevog tiocijanata 0,1 mol/l,

V_{ca} = broj mililitara amonijevog tiocijanata 0,1 mol/l, korištenog za slijepu probu,

M = masa alikvotnog dijela uzorka, u gramima (7.2.).

Metoda 7.

FINOĆA MLJEVENJA I GRANULOMETRIJSKI SASTAV

Metoda 7.1.

ODREĐIVANJE FINOĆE MLJEVENJA

(suhi postupak)

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje suhi postupak za određivanje finoće mljevenja.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Sva gnojiva iz Dodatka I. ovoga Pravilnika, kojima su postavljeni zahtjevi za finoćom mljevenja, korištenjem sita od 0,630 i 0,160 mm.

3. NAČELO

Tresilicom za sita određuje se količina proizvoda čije su granule veće od 0,630 mm i onih između 0,160 i 0,630 mm, te se izračunava postotak finoće mljevenja.

4. OPREMA

4.1. Tresilica za sita

4.2. Sita veličine otvora 0,160 i 0,630 mm standardnih veličina (promjera 20 cm i visine 5 cm)

5. POSTUPAK

Odvagati 50 g uzorka s točnošću 0,05 g. Sastaviti dva sita i dno i staviti na tresilicu (4.1.), sito s većim otvorima staviti na vrh. Uzorak za analizu staviti na gornje sito. Sijati 10 minuta i odstraniti dio sakupljen na dnu. Ponovno uključiti tresilicu i nakon jedne minute provjeriti da količina sakupljena na dnu tijekom ovog vremena ne iznosi više od 250 mg. Ponoviti postupak (svaki put jednu minutu), dok sakupljena količina nije manja od 250 mg. Izvagati

ostatak materijala na oba sita odvojeno.

6. PRIKAZ REZULTATA

% finoće uzorka zaostalog na situ veličine otvora 0,630 mm $= (50 - M_1) \times 2$

% finoće uzorka zaostalog na situ veličine otvora 0,160 mm $= [50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

gdje je

M_1 = masa ostatka na situ veličine otvora 0,630 mm, u gramima.

M_2 = masa ostatka na situ veličine otvora 0,160 mm, u gramima.

Dio koji je prošao kroz sito veličine otvora 0,630 mm, već ranije uklonjen.

Rezultati ovih izračuna zaokružuju se na najbližu jedinicu.

Metoda 7.2.

ODREĐIVANJE FINOĆE MLJEVENJA MEKIH SIROVIH FOSFATA (mokri postupak)

1. PREDMET

Metoda za određivanje finoće mljevenja mekih sirovih fosfata.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Meki sirovi fosfati.

3. NAČELO

Kod uzoraka sitne veličine čestica, može doći do zgrudnjavanja i tako otežati suho prosijavanje. Iz tog razloga koristi se mokro prosijavanje.

4. REAGENSI

Otopina natrijevog heksametafosfata: 1%.

5. OPREMA

5.1. Sita veličine otvora 0,063 i 0,125 mm standardnih veličina (promjera 20 cm i visine 5 cm); posude za skupljanje

5.2. Stakleni lijevak promjera 20 cm, na postolju

5.3. Čaše od 250 ml

5.4. Sušionik

6. METODA ANALIZE

6.1. UZIMANJE UZORAKA

Odvagati 50 g uzorka, s točnošću 0,05 g. Oprati obje strane sita vodom i staviti sito veličine otvora 0,125 mm iznad sita 0,063 mm.

6.2. POSTUPAK

Staviti uzorak za analizu na gornje sito. Sijati pod slabim mlazom hladne vode (može se koristiti voda iz slavine), sve dok voda praktički ne bude bistra kada prolazi kroz sito. Treba paziti i osigurati takav protok vode da se donje sito nikada ne napuni vodom.

Kada se čini da je ostatak na gornjem situ više manje konstantan odstraniti ovo sito, i u međuvremenu ga staviti na posudu za sakupljanje.

Nastaviti mokro sijanje kroz donje sito još nekoliko minuta dok voda koja kroz njega prolazi nije gotovo bistra.

Zamijeniti sito od 0,125 mm sa sitom od 0,063 mm. Prebaciti sav talog iz posude za sakupljanje na gornje sito i ponovno sijati pod slabim mlazom vode sve dok voda ponovno ne postane gotovo bistra.

Kvantitativno prenijeti svaki od ostataka u različite čaše koristeći lijevak, ostaviti da odstoji oko jednu minutu i dekantirati vodu što je više moguće.

Staviti čaše u sušionik na 150 °C dva sata.

Pustiti da se ohlade, četkom odvojiti ostatak i izvagati ga.

7. PRIKAZ REZULTATA

Rezultate računa zaokružiti na najbližu jedinicu.

% finoće ostatka zaostalog na situ 0,125 mm = $(50 M_1) \times 2$

% finoće ostatka zaostalog na situ 0,063 mm = $[(50 (M_1 + M_2))] \times 2$

gdje je

M_1 = masa ostatka na situ 0,125 mm, u gramima

M_2 = masa ostatka na situ 0,063 mm, u gramima.

8. NAPOMENE

Ako se primijeti prisutnost grudica nakon prosijavanja, analiza bi se trebala provesti ponovno na sljedeći način.

Polagano staviti 50 g uzorka u tikvicu od jedne litre koja sadrži 500 ml otopine natrijevog heksametafosfata uz neprestano miješanje. Začepiti tikvicu i jako promućkati rukom da se smrve grudice. Prenijeti cijelu suspenziju na gornje sito i dobro oprati tikvicu. Nastaviti analizu kako je opisano u 6.2.

Metoda 7.3.

ODREĐIVANJE GRANULOMETRIJSKOG SASTAVA

Određivanje granulometrijskog sastava gnojiva provesti sukladno metodi HRN ISO 8397.

Metode 8.

SEKUNDARNA HRANJIVA

Metoda 8.1.

EKSTRAKCIJA UKUPNOG KALCIJA, MAGNEZIJA, NATRIJA I UKUPNOG SUMPORA U OBLIKU SULFATA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak ekstrakcije ukupnog kalcija, magnezija i natrija te ukupnog sumpora prisutnog u obliku sulfata, tako da isti ekstrakt može biti korišten za određivanje svakog hranjiva prema zahtjevu.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na gnojiva u kojima se deklarira ukupni kalcij, magnezij, natrij i ukupni sumpor u obliku sulfata, koja se nalaze u Dodatku I. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Otapanje kuhanjem u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini.

4. REAGENSI

Razrijeđena klorovodična kiselina

Jedan volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) pomiješati s jednim volumenom vode.

5. OPREMA

Električna grijacha ploča s mogućnošću temperaturne kontrole.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK ZA ISPITIVANJE

Kalcij, magnezij, natrij i sumpor u obliku sulfata ekstrahiraju se iz 5 g uzoraka za ispitivanje, vagano s točnošću 1 mg.

Kada gnojivo sadrži više od 15% sumpora (S) ili 37,5% SO_3 i više od 18,8% kalcija (Ca) ili 26,3% CaO ekstrakcija kalcija i sumpora provodi se iz jednog grama uzoraka za ispitivanje, vagano s točnošću 1 mg. Uzorak za ispitivanje prenijeti u čašu od 600 ml.

7.2. PRIPREMA OTOPINE

Dodati oko 400 ml vode i, ako uzorak sadrži značajnu količinu karbonata, pažljivo u malim obrocima dodati 50 ml razrijeđene klorovodične kiseline (4.). Zakuhati otopinu i održavati da kuha 30 minuta. Pustiti da se ohladi uz povremeno miješanje. Kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 ml, dopuniti vodom do oznake i promućkati. Filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu uz odbacivanje prvog dijela. Filtrat mora biti bistar. Ako filtrat nije odmah u upotrebi potrebno ga je začepiti.

Metoda 8.2.

EKSTRAKCIJA UKUPNOG SUMPORA PRISUTNOG U RAZLIČITIM OBLICIMA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak ekstrakcije ukupnog sumpora sadržanog u gnojivu u elementranom obliku i/ili drugim kemijskim spojevima.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na gnojiva u kojima se deklarira ukupni sumpor prisutan u različitim oblicima (elementrani, tiosulfatni, sulfitni i sulfatni) koja se nalaze u Dodatku I. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Elementarni sumpor se u lužnatoj sredini prevodi u polisulfide i tiosulfate, a ti se onda zajedno sa sulfitima koji mogu biti prisutni, oksidiraju vodikovim peroksidom. Različiti oblici sumpora na taj način prevode se u sulfate koji se određuju taloženjem sa barijevim sulfatom (Metoda 8.9. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika).

4. REAGENSI

4.1. Razrijeđena klorovodična kiselina

Jedan volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) pomiješati s jednim volumenom vode

4.2. Otopina natrijevog hidroksida, NaOH, minimum 30% ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$)

4.3. Otopina vodikovog peroksida, 30% m/m

4.4. Vodena otopina barijevog klorida, $\text{BaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$, 122 grama po litri

5. OPREMA

Električna grijacha ploča s mogućnošću temperaturne kontrole.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK ZA ISPITIVANJE

Odvagati količinu gnojiva koja sadrži između 80 i 350 mg sumpora (S) ili 200 do 875 mg SO_3 , s točnošću od 1 mg.

U pravilu (gdje je $S < 15\%$) odvagati 2,5 g. Uzorak staviti u čašu od 400 mililitara.

7.2. OKSIDACIJA

Dodati 20 ml otopine natrijevog hidroksida (4.2.) i 20 ml vode. Pokriti satnim staklom. Kuhati 5 min na grijačkoj ploči (5.). Skinuti s grijače ploče. Mlazom vruće vode sakupiti sumpor nakupljen na stijenci čaše i kuhati 20 min. Ostaviti da se ohladi.

Dodavati vodikov peroksid (4.3.) u obrocima po 2 ml, sve dok reakcija ne prestane. Potrebno je 6 do 8 obroka. Ostaviti otopinu 1 sat kako bi se nastavila oksidacija, zatim ugrijati do vrenja i kuhati 30 min. Ostaviti da se ohladi.

7.3. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

Dodati približno 50 ml vode i 50 ml razrijeđene klorovodične kiseline (4.1.).

Ako je sadržaj sumpora (S) manji od 5%:

Filtrirati u čašu od 600 ml. Ostatak na filter papiru isprati nekoliko puta s hladnom vodom.

Nakon ispiranja provjeriti prisutnost sulfata u zadnjim kapima filtrata upotrebom otopine barijevog klorida (4.4.). Filtrat mora biti potpuno bistar. Sulfati se određuju iz ukupnog filtrata u skladu s Metodom 8.9. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Ako je sadržaj sumpora (S) veći od 5%:

Kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 250 ml, dopuniti vodom i promućkati. Filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu. Filtrat mora biti potpuno bistar. Začepiti posudu, ako se otopina ne koristi odmah. Sulfati se određuju iz alikvotnoga dijela otopine taloženjem u obliku barijevog sulfata (Metoda 8.9. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika).

Metoda 8.3.

EKSTRAKCIJA VODOTOPIVOG KALCIJA, MAGNEZIJA, NATRIJA I SUMPORA U OBLIKU SULFATA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak ekstrakcije vodotopivog kalcija, magnezija, natrija i sumpora – u obliku sulfata, tako da se isti ekstrakt može koristiti kod određivanja svakog hranjiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje isključivo na gnojiva kod kojih se deklarira vodotopivi kalcij, magnezij, natrij i sumpor u obliku sulfata, koja se nalaze u Dodatku I. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Hranjiva se otapaju kuhanjem u vodi.

4. REAGENSI

Destilirana ili demineralizirana voda odgovarajuće čistoće.

5. OPREMA

Električna grijaća ploča s mogućnošću temperaturne kontrole.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK ZA ISPITIVANJE

Kada gnojivo ne sadrži sumpor ili kada je taj sadržaj manji od 3% sumpora (S) tj. 7,5% SO_3 , i kada je sadržaj kalcija manji od 4% kalcija (Ca) ili 5,6% CaO, odvagati oko 5 g uzorka s točnošću 1 mg.

Kada gnojivo sadrži više od 3% sumpora (S) i više od 4% kalcija (Ca) odvagati oko 1 g uzorka s točnošću 1 mg.

Uzorak za ispitivanje prenijeti u čašu od 600 ml.

7.2. PRIPREMA OTOPINE

Dodati oko 400 ml vode i kuhati 30 minuta. Pustiti da se ohladi, povremeno promješati i kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti do oznake vodom i promućkati.

Filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu uz odbacivanje prvog dijela filtrata. Filtrat mora biti potpuno bistar.

Začepiti posudu, ako se otopina ne koristi odmah.

Metoda 8.4.

EKSTRAKCIJA VODOTOPIVOG SUMPORA KADA JE SUMPOR U RAZLIČITIM OBLICIMA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak ekstrakcije vodotopivog sumpora sadržanog u gnojivu u različitim oblicima.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za gnojiva iz Dodatka I. ovoga Pravilnika, u kojima je deklariran vodotopivi sumporov (VI) oksid.

3. NAČELO

Sumpor otopljen u hladnoj vodi prevodi se u sulfate oksidacijom vodikovim peroksidom u lužnatoj sredini.

4. REAGENSI

4.1. Razrijeđena klorovodična kiselina

Jedan volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) pomiješati s jednim volumenom vode

4.2. Otopina natrijevog hidroksida, NaOH, minimum 30% ($d_{20} = 1,33 \text{ g/ml}$)

4.3. Otopina vodikovog peroksida, 30% m/m

5. OPREMA

5.1. Odmjerna tikvica od 500 ml po Stohmannu

5.2. Rotacijska mućkalica, 30 – 40 okretaja/min

5.3. Električna grijaća ploča s mogućnošću temperaturne kontrole.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK ZA ISPITIVANJE

Kada gnojivo sadrži najviše 3% sumpora (S), tj. 7,5% SO_3 , uz najviše 4% kalcija (Ca), tj. 5,6% CaO, odvagati 5 g gnojiva s točnošću 1 mg.

Kada gnojivo sadrži više od 3% sumpora (S), više od 4% kalcija (Ca), odvagati 1 g gnojiva s točnošću 1 mg.

Uzorak prenijeti u tikvicu od 500 mililitara (5.1.).

7.2. PRIPREMA OTOPINE

Dodati približno 400 ml vode. Začepiti i mućkati na mućkalici (5.2.) 30 minuta. Dopuniti volumen vodom i promućkati. Filtrirati kroz suhi filter papir u suhu tikvicu. Začepiti, ako se otopina ne koristi odmah.

7.3. OKSIDACIJA ALIKVOTNOGA DIJELA ZA ANALIZU

Uzeti alikvotni dio ekstrahirane otopine koji ne sadrži više od 50 ml, a koji po mogućnosti sadrži između 20 i 100 mg sumpora (S).

Ako je potrebno, podesiti volumen na 50 ml dodatkom vode. Dodati 3 ml otopine natrijevog hidroksida (4.2.) i 2 ml otopine vodikovog peroksida (4.3.). Pokriti satnim staklom, staviti na grijaću ploču (5.3.) i lagano kuhati 1 sat. Nastaviti dodavati vodikov peroksid u obrocima po 1 ml sve dok se reakcija ne završi (maksimalna količina 5 ml).

Ostaviti da se ohladi. Skinuti satno staklo, a donju stranu isprati u čašu. Dodati oko 20 ml razrijeđene klorovodične kiseline (4.1.). Dopuniti volumen vodom do oko 300 ml.

Sadržaj sulfata određuje se u cijeloj količini oksidirane otopine sukladno Metodi 8.9. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Metoda 8.5.

EKSTRAKCIJA I ODREĐIVANJE ELEMENTARNOG SUMPORA

UPOZORENJE:

U ovoj Metodi koristi se ugljikov (IV) disulfid (CS_2) te se moraju poduzeti potrebne sigurnosne mjere s obzirom na:

- skladištenje CS_2
- zaštitnu opremu za osoblje
- profesionalnu higijenu
- zaštitu od vatre i eksplozije
- raspoloživost reagensa

Metoda zahtijeva iskusne djelatnike i odgovarajuće opremljen laboratorij.

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak ekstrakcije i određivanja elementarnog sumpora sadržanog u gnojivu.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na gnojiva iz Dodatka I. ovoga Pravilnika, u kojima je deklariran ukupni sumpor u elementarnom obliku.

3. NAČELO

Nakon uklanjanja topivih spojeva elementarni sumpor se ekstrahira ugljikovim disulfidom i određuje gravimetrijski u ekstraktu.

4. REAGENSI

Ugljikov (IV) disulfid.

5. OPREMA

5.1. Tikvica za ekstrakciju s ubrušenim čepom od 100 mililitara

5.2. Soxhlet aparat s odgovarajućim filterima (tuljcima)

- 5.3. Rotacijski vakuum isparivač
- 5.4. Sušionik s ventilatorom, namješten na $90 (\pm 2) ^\circ\text{C}$
- 5.5. Porculanske Petrijeve zdjelice promjera 5 – 7 cm, visine ne veće od 5 cm
- 5.6. Električna grijaća ploča s mogućnošću temperaturne kontrole.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK ZA ISPITIVANJE

Odvagati 5 do 10 g uzorka s točnošću 1 mg i staviti ga u tuljac za Soxhlet aparat (5.2.).

7.2. EKSTRAKCIJA SUMPORA

Vrućom vodom temeljito isprati sadržaj kako bi se uklonili svi topivi spojevi. Najmanje jedan sat sušiti u sušioniku (5.4.) pri temperaturi $90 ^\circ\text{C}$. Zatim filter (tuljac) staviti u Soxhlet aparat (5.2.).

U ekstrakcijsku tikvicu (5.1.) staviti nekoliko staklenih kuglica i izvagati (P_0), tada dodati 50 ml ugljikovog (IV) disulfida (4.1.).

Spojiti aparaturu i ekstrahirati elementarni sumpor 6 sati. Isključiti grijanje i nakon hlađenja odvojiti tikvicu. Spojiti tikvicu na rotacijski vakuum isparivač (5.3.) i ispariti sve dok se sadržaj tikvice ne skrutne u spužvastu masu.

Osušiti tikvicu u sušioniku (5.4.) pri $90 ^\circ\text{C}$ do konstantne mase (P_1) (uglavnom je potrebno 1 sat).

7.3. ODREĐIVANJE ČISTOĆE ELEMENTARNOG SUMPORA

Ugljikov (IV) disulfid može ekstrahirati i druge tvari, u isto vrijeme uz elementarni sumpor.

Čistoća elementarnog sumpora određuje se na sljedeći način:

Što je više moguće, homogenizirati sadržaj u tikvici. Iz nje uzeti 2 do 3 g i odvagati s točnošću 1 mg (n) i staviti u Petrijevu zdjelicu (5.5.). Odvagati zdjelicu sa sadržajem (P_2). Staviti je na zagrijanu grijaću ploču (5.6.) temperature do $220 ^\circ\text{C}$, da se spriječi paljenje sumpora. Nastaviti sa sublimacijom 3 do 4 sata, odnosno dok se ne postigne konstantna masa (P_3).

Napomena

Za neka gnojiva nije potrebno odrediti čistoću sumpora. U tom slučaju izostavlja se točka 7.2.

8. PRIKAZ REZULTATA

Postotak elementarnog sumpora (S) sadržanog u gnojivu je:

$$\begin{aligned} \text{Onečišćeni } S (\%) \text{ u gnojivu} &= \frac{P_1 - P_0}{m} \times 100 \\ \text{Čistoća ekstrahiranog sumpora} (\%) &= \frac{P_2 - P_1}{n} \times 100 \\ \text{Čisti } S (\%) \text{ u gnojivu} &= \frac{(P_1 - P_0) \times (P_2 - P_3)}{m \times n} \times 100 \end{aligned}$$

gdje je:

m = masa uzorka gnojiva za ispitivanje, u gramima

P_0 = masa Soxhlet tikvice, u gramima

P_1 = masa Soxhlet tikvice i onečišćenog sumpora nakon sušenja

n = masa onečišćenog sumpora prije pročišćavanja, u gramima

P_2 = masa Petrijeve zdjelice

P_3 = masa Petrijeve zdjelice nakon sublimacije sumpora

Metoda 8.6.

MANGANOMETRIJSKO ODREĐIVANJE EKSTRAHIRANOG KALCIJA TALOŽENOG U OBLIKU OKSALATA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak određivanja kalcija u ekstraktu gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na gnojiva iz Dodatka I. ovoga Pravilnika u kojima je deklariran ukupni i/ili vodotopivi kalcij.

3. NAČELO

Taloženje kalcija sadržanog u alikvotnome djelu ekstrakcijske otopine u obliku oksalata i određivanje titracijom s kalijevim permanganatom.

4. REAGENSI

4.1. Razrijeđena klorovodična kiselina

Jedan volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) pomiješati s jednim volumenom vode

4.2. Razrijeđena sumporna kiselina 1:10

Jedan volumen sumporne kiseline ($d_{20} = 1,84$) pomiješati s deset volumena vode

4.3. Razrijeđena amonijačna otopina 1:1

Jedan volumen amonijačne vode ($d_{20} = 0,88$ g/ml) pomiješati s jednim volumenom vode

4.4. Zasićena otopina amonijevog oksalata ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) na temperaturi okoline (oko 40 g/l).

4.5. Otopina limunske kiseline, 30% (m/V)

4.6. Otopina amonijevog klorida, 5% (m/V)

4.7. Otopina indikatora bromtimol plavog u etanolu 95%-tnom, 0,1% (m/V)

4.8. Otopina indikatora bromkrezol zelenog u etanolu 95%-tnom, 0,04% (m/V)

4.9. Standardna otopina kalijevog permanganata, 0,02 mol/l

5. OPREMA

5.1. Lončić za filtriranje sa sinter dnom poroznosti 5-20 μ

5.2. Vruća vodena kupelj

6. PRIPREMA ALIKVOTA ZA ANALIZU

Otpipetirati alikvotni dio ekstrakcijske otopine dobivene Metodom 8.1. ili 8.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, koji sadrži između 15 i 50 mg Ca (odnosno 21 do 70 mg CaO). Ovaj alikvot označiti kao V2. Staviti u čašu od 400 mililitara. Ako je potrebno, neutralizirati s nekoliko kapi amonijačne otopine (4.3.) sve dok se boja indikatora (4.7.) ne promijeni iz zelene u plavu.

Dodati jedan ml otopine limunske kiseline (4.5.) i 5 ml otopine amonijevog klorida (4.6.).

7. TALOŽENJE KALCIJEVOG OKSALATA

Dodati oko 100 ml vode. Zagrijati do vrenja i dodati 8 do 10 kapi otopine indikatora (4.8.), i polako 50 ml vruće otopine amonijevog oksalata (4.4.). Ako se pojavi talog potrebno ga je otopiti dodatkom nekoliko kapi klorovodične kiseline (4.1.). Neutralizirati vrlo polako, uz stalno miješanje s amonijačnom otopinom (4.3.), dok se ne postigne pH 4,4 do 4,6, (tj. do promjene boje indikatora (4.8.) iz zelene u plavu). Staviti čašu u vruću vodenu kupelj (5.2.), oko 30 min.

Premjestiti čašu iz vodene kupelji, ostaviti da se ohladi 1 sat a zatim filtrirati kroz lončić za filtriranje (5.1.).

8. TITRACIJA OKSALATNOG TALOGA

Ispirati čašu i filter lončić sve dok se suvišak amonijevog oksalata u potpunosti ne ukloni (odsutnost klorida provjerava se u vodi od ispiranja). Staviti lončić u čašu od 400 ml i otopiti talog s 50 ml vruće sumporne kiseline (4.2.). U čašu dodati vode do volumena od oko 100 ml. Zagrijati na temperaturu 70 do 80 °C i titrirati otopinom kalijevog permanganata (4.9.) kap po kap sve dok se ružičasta boja ne zadrži najmanje jednu minutu. Volumen utrošene otopine označiti sa n .

9. PRIKAZ REZULTATA

Sadržaj kalcija (Ca) u gnojivu je:

$$Ca (\%) = n \times 0,2004 \times \frac{t}{0,02} \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

gdje je:

n = broj utrošenih mililitara permanganata

m = masa uzorka za ispitivanje, u gramima

v_2 = volumen alikvota, u mililitrima

v_1 = volumen ekstrakcijske otopine, u mililitrima

t = koncentracija otopine permanganata u mol/l

$$CaO (\%) = Ca (\%) \times 1,400$$

Metoda 8.7.

ODREĐIVANJE MAGNEZIJA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje magnezija u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za ekstrakte gnojiva iz Dodatka I. ovoga Pravilnika, dobivene Metodama 8.1. i 8.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima je deklariran ukupni i/ili vodotopivi magnezij s izuzetkom sljedećih gnojiva navedenih u Dodatku I. Tablici D. ovoga Pravilnika, a odnose se na sekundarna hranjiva.

– broj 4 (kiserit)

– broj 5 (magnezijev sulfat) i 5.1. (otopina magnezijevog sulfata)

– s izuzetkom kalijevih gnojiva navedenih u Dodatku I. Tablica A. 3. ovoga Pravilnika

– broj 7 (kiserit s kalijevim sulfatom)

– na koja se primjenjuje Metoda 8.8. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

Ispod navedena metoda primjenjuje se za sve ekstrakte gnojiva koji sadrže elemente u količinama koje bi mogle smetati kod kompleksometrijskog određivanja magnezija.

3. NAČELO

Određivanje magnezija atomskom apsorpcijskom spektrometrijom provodi se nakon odgovarajućeg razrjeđivanja ekstrakta.

4. REAGENSI

4.1. Otopina klorovodične kiseline, 1 mol/l

4.2. Otopina klorovodične kiseline, 0,5 mol/l

4.3. *Standardna otopina magnezija, 1,00 mg/ml*

4.3.1. Otopiti 1,013 g magnezijevog sulfata ($\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) u 0,5 mol/l otopini klorovodične kiseline (4.2.).

4.3.2. Odvagati 1,658 g magnezijevog oksida (MgO) predhodno kalciniranog i oslobođenog svih tragova karbonata. Prenijeti u čašu sa 100 ml vode i 120 ml 1 mol/l otopine klorovodične kiseline (4.1.). Nakon otapanja kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 1000 ml.

Dopuniti vodom do oznake i promućkati.

ili

4.3.3. Komercijalna standardna otopina

Laboratorij je odgovoran za provjeru takve otopine.

4.4. *Otopina stroncijevog klorida*

Otopiti 75 g stroncijevog klorida ($\text{SrCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$) u otopini klorovodične kiseline (4.2.) i dopuniti odmjernu tikvicu od 500 ml do oznake istom kiselinom.

5. OPREMA

5.1. Atomski apsorpcijski spektrometar opremljen s magnezijevom lampom postavljenom na 285,2 nm

5.2. Plamen zrak – acetilen

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 8.1. i 8.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. Ako je u gnojivu deklariran sadržaj magnezija (Mg) veći od 6% (tj. 10% MgO) otpipetirati 25 ml (V_1) ekstrakcijske otopine (6.). Prenijeti u odmjernu tikvicu od 100 ml, dopuniti vodom i promućkati. Faktor razrjeđenja je $D_1 = 100/V_1$

7.2. Otpipetirati 10 ml ekstrakcijske otopine (6.) ili otopine (7.1.). Prenijeti u odmjernu tikvicu od 200 ml. Dopuniti volumen 0,5 mol/l otopinom klorovodične kiseline (4.2.) i promućkati. Faktor razrjeđenja je 200/10

7.3. Razrijediti otopinu (7.2.) s 0,5 mol/l otopinom klorovodične kiseline (4.2.) tako da se dobije koncentracija u optimalnom radnom području spektrometra (5.1.). V_2 je volumen uzorka u 100 ml. Faktor razrjeđenja je $D_2 = 100/V_2$

Otopina treba sadržavati 10% (V/V) otopine stroncijevog klorida (4.4.).

7.4. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Pripremiti slijepu probu ponovivši cijeli postupak ekstrakcije kao u Metodi 8.1. ili 8.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, ali bez uzorka gnojiva.

7.5. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Razrijediti standardnu otopinu (4.3.) s otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l i pripremiti najmanje 5 standardnih otopina uključujući koncentracije unutar optimalnog radnog područja aparata (5.1.).

Ove otopine trebaju sadržavati 10% (V/V) otopine strocnijevog klorida (4.4.).

7.6. MJERENJE

Namjestiti spektrometar (5.1.) na valnu duljinu 285,2 nm.

Standardne otopine (7.5.), otopine uzorka (7.3.) i slijepu probu (7.4.) usisavati jednu za drugom uz ispiranje cijevčice instrumenta s otopinom prije sljedećeg mjerenja. Ponoviti ovu operaciju tri puta. Nacrtati baždarnu krivulju nanošenjem srednje vrijednosti apsorpcije za svaki standard (7.5.) na ordinatu, a odgovarajuću vrijednost koncentracije magnezija u $\mu\text{g/ml}$ na apcisu. Odrediti koncentraciju magnezija u uzorku (7.3.), X_s i slijepoj probi (7.4.) X_b , iz baždarne krivulje.

8. PRIKAZ REZULTATA

Izračunati sadržaj magnezija (Mg) ili magnezijevog oksida (MgO) u uzorku iz baždarne krivulje, uzimajući u obzir slijepu probu.

Postotak magnezija u gnojivu (Mg) jednak je:

$$\text{Mg } (\%) = \frac{(X_s - X_b) \times D_1 \times (200 / 10) \times D_2 \times 500 \times 100}{1000 \times 1000 \times M}$$

gdje je:

X_s = koncentracija analizirane otopine očitana iz baždarne krivulje u $\mu\text{g/ml}$.

X_b = koncentracija slijepe probe očitana iz baždarne krivulje u $\mu\text{g/ml}$.

D_1 = faktor razrjeđenja kada je otopina razrijeđena kao u (7.1.).

To je jednako 4, ako je uzeto 25 ml uzorka.

To je jednako 1 kada otopina nije razrijeđena.

D_2 = faktor razrjeđenja u (7.3.)

M = masa uzorka za ispitivanje uzeta za ekstrakciju

$\text{MgO } (\%) = \text{Mg } (\%) / 0,6$

Metoda 8.8.

ODREĐIVANJE MAGNEZIJA KOMPLEKSOMETRIJSKI

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak određivanja magnezija u ekstraktu gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za ekstrakte gnojiva u kojima se određuje ukupni i/ili vodotopivi magnezij navedene u:

- Dodatku I. ovoga Pravilnika, popis gnojiva prema tipovima: jednostavna dušična gnojiva, br. 1 (b) kalcijev magnezijev nitrat i 1 (c) magnezijev nitrat, br. 7 magnezijev sulfonitrat, br. 8 magnezijev amonijev nitrat i jednostavna kalijeva gnojiva, br. 2 obogaćeni kainit, br. 4 kalijev klorid koji sadrži magnezijeve soli, br. 6 kalijev sulfat koji sadrži magnezijevu sol,
- popis gnojiva prema tipovima iz Dodatka I. Tablice D. ovoga Pravilnika, koja se odnosi na sekundarna hranjiva

3. NAČELO

Magnezij se otapa kao u Metodama 8.1. i/ili 8.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Prva titracija Ca i Mg provodi se s EDTA u prisutnosti Eriokrom crno-T. Druga titracija Ca s EDTA uz prisustvo kalceina ili kalkon karbonske kiseline. Magnezij se određuje iz razlike.

4. REAGENSI

4.1. Standardna otopina magnezija 0,05 mol/l

4.1.1. Otopiti 1,232 g magnezijevog sulfata ($\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) u otopini klorovodične kiseline 0,05 mol/l (4.11.) i dopuni do 100 ml s istom kiselinom ili

4.1.2. Odvagati 2,016 g magnezijevog oksida predhodno kalciniranog i oslobođenog tragova karbonata. Prenijeti u čašu sa 100 ml vode.

Uz mješanje dodati oko 120 ml klorovodične kiseline oko 1 mol/l (4.12.).

Nakon otapanja kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 1000 ml. Dopuniti volumen i promućkati.

Jedan mililitar ove otopine sadrži 1,216 mg Mg (= 2,016 miligrama MgO)

Laboratorij je odgovoran za provjeru koncentracije ove standardne otopine.

4.2. Otopina EDTA 0,05 mol/l

Odvagati 18,61 g dinatrijeve soli etilendiamintetraacetata dihidrata ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \times 2 \text{H}_2\text{O}$), prenijeti u čašu od 1000 ml i otopiti u 600 do 800 ml vode. Kvantitativno prenijeti otopinu u odmjernu tikvicu od 1000 ml, dopuniti volumen i promućkati. Ovu otopinu provjeriti sa standardnom otopinom (4.1.), a za titraciju uzeti 20 ml uzorka i titrirati u skladu s analitičkim postupkom opisanim u (8.2.).

Jedan mililitar EDTA otopine odgovara 1,216 miligrama Mg (= 2,016 miligrama MgO) i 2,004 miligrama Ca (= 2,804 mg CaO) (pogledati napomene 10.1. i 10.6.)

4.3. Standardna otopina kalcija 0,05 mol/l

Odvagati 5,004 g osušenog kalcijevog karbonata. Prenijeti u čašu sa 100 ml vode. Uz postepeno miješanje dodati oko 120 ml klorovodične kiseline oko 1 mol/l (4.12.).

Kuhati dok se ne istjera ugljični dioksid, ohladiti, kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 1 litre, dopuniti volumen vodom i promućkati. Ovu otopinu provjeriti s otopinom EDTA (4.2.) sljedeći analitički postupak (8.3.). Jedan mililitar ove otopine sadrži 2,004 miligrama Ca (= 2,804 miligrama CaO) i treba odgovarati jednom mililitru 0,05 mol/l otopine EDTA (4.2.).

4.4. Kalcein indikator

U tarioniku pažljivo pomiješati 1 g kalceina sa 100 g natrijevog klorida. Upotrijebiti 10 mg ove mješavine. Indikator mijenja boju iz zelene u narandžastu. Titracija mora biti izvođena dok u potpunosti ne nestane zelena nijansa.

4.5. Kalkon karbonska kiselina indikator

Otopiti 400 mg kalkon karbonske kiseline u 100 ml metanola. Ova otopina može se koristiti samo oko 4 tjedna. Upotrijebiti tri kapi ove otopine. Indikator mijenja boju iz crvene u plavu. Titracija se mora provesti do stabilne plave boje oslobođene od crvene nijanse.

4.6. Eriokrom crno T indikator

Otopiti 300 mg Eriokrom crno T u smjesi 25 ml 1-propanola i 15 ml trietanolamina. Ova otopina može se koristiti oko 4 tjedna. Upotrijebiti 3 kapi ove otopine. Ovaj indikator mijenja boju iz crvene u plavu i titracija se provodi dok plava boja ne bude oslobođena crvene nijanse. Promjena boje dešava se samo kada je prisutan magnezij. Ako je potrebno dodati 1 ml standardne otopine (4.1.).

Kada su prisutna oba, kalcij i magnezij, EDTA najprije stvara kompleks sa kalcijem, a onda s magnezijem. U tom slučaju oba elementa određuju se istovremeno.

4.7. Otopina kalijevog cijanida

Vodena otopina KCN 2%-tna. (Ne pipetirati ustima, vidjeti 10.7.)

4.8. Otopina kalijevog hidroksida i kalijevog cijanida

Otopiti 280 g KOH i 66 g KCN u vodi, dopuniti volumen do 1 litre i promućkati.

4.9. Otopina Pufera pH 10,5

U odmjernoj tikvici od 500 ml otopiti 33 g amonijevog klorida u 200 ml vode, dodati 250 ml amonijaka ($d_{20} = 0,91 \text{ g/ml}$), dopuniti do oznake s vodom i promućkati. Provjeriti točnost pH otopine.

4.10 Razrijeđena klorovodična kiselina: 1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) pomiješati s jednim volumenom vode.

4.11 Otopina klorovodične kiseline oko 0,5 mol/l

4.12 Otopina klorovodične kiseline oko 1 mol/l

4.13 Otopina natrijevog hidroksida 5 mol/l

5. OPREMA

5.1 Magnetska ili mehanička mješalica

5.2 pH metar

6. PROVJERA

Provesti određivanje u alikvotnome dijelu otopine (4.1. i 4.3.), tako da udjeli Ca/Mg budu približno jednaki njihovim udjelima u analiziranoj otopini. Za kraj uzeti (a) mililitri standardne otopine Mg (4.3.) i (b-a) mililitri standardne otopine (4.1.). »a i b« su brojevi ml EDTA otopine upotrijebljeni za izvođenje dvije titracije analizirane otopine. Ovaj postupak je ispravan samo u slučaju ako su otopine EDTA, kalcija i magnezija točno jednake. Ako to nije slučaj potrebno je napraviti ispravak.

7. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

Prema Metodi 8.1. i 8.3., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

8. ODREĐIVANJE

8.1. *Treba uzeti alikvotni dio uzorka.*

Ako je moguće alikvotni dio trebao bi sadržavati između 9 i 18 mg magnezija (= 15 do 30 mg MgO)

8.2 Titracija u prisutnosti Eriokrom crno T

Otpipetirati alikvotni dio otopine za analizu (8.1.), u čašu od 400 ml. Neutralizirati suvišak kiseline s otopinom natrijevog hidroksida 5 mol/l (4.12.), upotrebljavajući pH metar.

Razrijediti s vodom do oko 100 ml. Dodati 5 ml otopine pufera (4.9.). pH treba biti $10,5 \pm 0,1$ izmjeren na pH metru. Dodati 2 ml otopine kalijeve cijanida (4.7.) i tri kapi indikatora eriokrom crno T (4.6.). Titrirati s EDTA otopinom (4.2.). Stalno miješati mješalicom (5.1.), (pogledati napomene 10.2. 10.3. i 10.4.). »b« je broj mililitara 0,05 mol/l otopine EDTA.

8.3 Titracija u prisutnosti kalceina ili kalkon karbonske kiseline

U čašu od 400 ml otpipetirati alikvotni dio otopine za analizu kao u gornjoj titraciji.

Neutralizirati višak kiseline s otopinom natrijevog hidroksida 5 mol/l (4.13.) upotrebljavajući pH metar. Razrijediti s vodom na oko 100 ml. Dodati 10 ml otopine KOH/KCN (4.8.), i indikator (4.4.) ili (4.5.). Miješati stalno na mješalici (5.1.) i titrirati s otopinom EDTA (4.2.) (pogledati napomene 10.2., 10.3. i 10.4.). »a« je broj mililitara 0,05 mol/l otopine EDTA.

9. PRIKAZ REZULTATA

Za gnojiva na koja se primjenjuje ova metoda (5 g gnojiva u 500 ml ekstrakta) postotni sadržaj u gnojivu je:

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

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

gdje je:

a = broj mililitara 0,05 mol/l EDTA upotrebljenih za titraciju u prisutnosti kalceina ili kalkon karbonske kiseline,

b = broj mililitara 0,05 mol/l EDTA upotrebljenih za titraciju uz prisutnost eriokrom crno T

M = masa uzorka sadržana u alikvotnom dijelu, u gramima,

$T = 0,2016 \times \text{mol/l EDTA otopine} / 0,05$ (vidjeti 4.2.),

$T' = 0,1216 \times \text{mol/l EDTA otopine} / 0,05$ (vidjeti 4.2.).

10. NAPOMENE

10.1. Stehiometrijski odnos EDTA – metal u kompleksometrijskim analizama je uvijek 1:1 bez obzira na valenciju metala i usprkos činjenici da je EDTA četverovalentna. Zbog toga su standardne otopine i titracijska otopina EDTA uvijek molarne, a ne normalne.

10.2. Indikatori u kompleksometriji su često osjetljivi na zrak. Otopina može izgubiti boju tijekom titracije. U tom slučaju treba dodati 1 ili 2 kapi indikatora. To je posebno slučaj kod eriokrom crnoT i kalkon karbonske kiseline.

10.3. Kompleksi metal-indikator često su relativno stabilni i ponekad je potrebno određeno vrijeme za promjenu boje. Zadnje kapi EDTA moraju se zbog toga dodavati polako i dobro je dodati kap otopine magnezija 0,05 mol/l (4.1.) ili kalcija (4.3.) da bi bili sigurni da promjena boje nije već nastupila. To je posebno važno u slučaju eriokrom-magnezij kompleksa.

10.4. Promjena boje indikatora ne smije se promatrati vertikalno već horizontalno kroz otopinu, a čaša se mora smjestiti uz bijelu pozadinu na dobro osvijetljeno mjesto. Promjena boje indikatora može se također promatrati dobrim osvijetljavanjem čaše mlječnom žaruljom od 25 W odozdo.

10.5. Ove analize zahtijevaju veliko iskustvo. Zadatak uključuje između ostalog i promatranje provjere boje standardnih otopina (4.1.) i (4.3.). Preporučuje se da određivanje provodi isti laborant.

10.6 Ako se upotrebljava EDTA otopina garantirane koncentracije (npr. Titrisol, Normex) pojednostavljuje se kontrola ekvivalencije standardnih otopina (4.1.), (4.2.) i (4.3.).

10.7 Otopina koja sadrži kalijev cijanid ne smije se ispuštati u izljev, dok se cijanid ne prevede u neopasni spoj.

Metoda 8.9. ODREĐIVANJE SULFATA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje sumpora prisutnog u ekstraktima gnojiva u obliku sulfata.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za određivanje sulfata prisutnih u ekstraktima dobivenih Metodama 8.1., 8.2., 8.3. i 8.4. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Gravimetrijsko određivanje kao barijev sulfat

4. REAGENSI

4.1. Razrijeđena klorovodična kiselina

1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) pomiješati s jednim volumenom vode.

4.2. Otopina barijevog klorida ($\text{BaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$), 122 g/l

4.3. Otopina srebrovog nitrata, 5 g/l

5. OPREMA

- 5.1. Porculanski lončići
- 5.2. Vruća vodena kupelj
- 5.3. Sušionik namješten na 105 °C (± 1 °C)
- 5.4. Električna peć namještena na 800 °C (± 50 °C)

6. POSTUPAK

6.1. UZORKOVANJE OTOPINE

Otpipetirati alikvotni dio jedne od ekstrakcijskih otopina navedenih u točki 2, koje sadrže između 20 i 100 mg S, odnosno 50 i 250 mg SO₃.

Staviti alikvotni dio u čašu odgovarajućeg volumena. Dodati 20 ml razrijeđene klorovodične kiseline (4.1.). Dopuniti vodom do oko 300 ml.

6.2. PRIPREMA TALOGA

Zagrijati otopinu do vrenja. Dodavati kap po kap oko 20 ml otopine barijevog klorida (4.2.) uz snažno miješanje. Ostaviti da kuha nekoliko minuta.

Čašu pokrivenu satnim staklom staviti na vruću vodenu kupelj (5.2.) jedan sat. Ostaviti stajati pri temperaturi (~ 60 °C) sve dok se tekući dio ne izbistri. Dekantirati bistru otopinu kroz sporo filtrirajući filter papir bez pepela. Talog oprati nekoliko puta s vrućom vodom. Nastaviti s ispranjem taloga na filter papiru sve dok se ne dobije filtrat bez klorida. To se provjerava otopinom srebovog nitrata (4.3.).

6.3. SPALJIVANJE I VAGANJE TALOGA

Staviti filter papir s talogom u porculanski lončić (5.1.), predhodno odvagano s točnošću 0,1 mg. Osušiti ga u sušioniku (5.3.), a zatim talog spaliti u peći (5.4.) na temperaturi od oko 800 °C, pola sata. Pustiti da se ohladi u eksikatoru i odvagati s točnošću 0,1 mg.

7. PRIKAZ REZULTATA

Jedan miligram barijevog sulfata odgovara 0,137 mg S ili 0,343 mg SO₃.

Postotak S sadržanog u gnojivu je:

$$S (\%) = w \times 0,0137 \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$
$$SO_3 = S (\%) \times 2,5$$

gdje je:

w = masa istaloženog barijevog sulfata, u miligramima

v_1 = volumen ekstrahirane otopine, u mililitrima

v_2 = volumen alikvotnog dijela, u mililitrima

m = masa uzorka za ispitivanje, u gramima

Metoda 8.10. ODREĐIVANJE NATRIJA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje natrija u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za gnojiva navedena u Dodatku I. ovoga Pravilnika u kojima se

deklarira natrij.

3. NAČELO

Nakon prikladnog razrjeđenja ekstrakta dobivenog Metodom 8.1. i/ili 8.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika sadržaj natrija iz otopine određuje se plamenom emisijskom spektrofotometrijom.

4. REAGENSI

4.1. Razrijeđena klorovodična kiselina

1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) pomiješati s jednim volumenom vode.

4.2. Aluminijev nitrat, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$

4.3. Cezijev klorid, CsCl

4.4. Bezvodni natrijev klorid, NaCl

4.5. Otopina celzijeva klorida i aluminijevog nitrata

Otopiti u vodi 50 g cezijevog klorida (4.3.) i 250 g aluminijevog nitrata (4.2.) u odmjernoj tikvici od 1000 mililitara. Dopuniti volumen vodom i promućkati.

4.6. Standardna otopina natrija, 1 mg Na/ml

Otopiti u vodi 2,542 g natrijevog klorida (4.4.), u odmjernoj tikvici od 1000 mililitara. Dodati 10 ml klorovodične kiseline (4.1.), dopuniti volumen vodom i promućkati.

5. OPREMA

Plameni emisijski spektrofotometar namješten na 589,3 nm.

6. STANDARDNE OTOPINE

6.1. Otpipetirati 10 ml standardne otopine (4.6.) u odmjernu tikvicu od 250 mililitara.

Dopuniti volumen i promućkati. Koncentracija otopine: 40 $\mu\text{g Na/ml}$

6.2. Otpipetirati 0, 5, 10, 15, 20 i 25 mililitara standardne otopine (6.1.) u odmjerne tikvice od 100 mililitara. Dodati 10 ml otopine (4.5.). Dopuniti volumen i promućkati. Koncentracije otopina su: 0, 2, 4, 6, 8 i 10 $\mu\text{g Na /ml}$.

7. PRIPREMA OTOPINA ZA MJERENJE

Ovisno o očekivanom sadržaju natrija u ekstrakcijskoj otopini dobivenoj Metodama 8.1 ili 8.3 (5 grama gnojiva u 500 ml) provesti razrjeđenje sukladno Tablici 13.

Tablica 13.

Na_2O (%)	Na (%)	MEĐURAZRJEĐENJE		KONAČNO RAZRJEĐENJE		STUPANJ RAZRJEĐENJA
		UZORAK U ml (V_2)	RAZRJEĐENJE DO ml (V_2)	UZORAK U ml (V_4)	RAZRJEĐENJE DO ml	
3-5	2,2 – 3,7	10	50	10	100	50
5-10	3,7 – 7,4	10	100	10	100	100
10-20	7,4 – 15	10	100	5	100	200
20-38	15 – 28	5	100	5	100	400

Međurazrjeđenje dopuniti vodom. Za konačno razrjeđenje dodati 10 mililitara otopine (4.5.) u odmjernu tikvicu od 100 mililitara.

Ako je uzorak za ispitivanje od 1 grama volumen konačnog razrjeđenja (V_4) treba pomnožiti s pet.

8. ODREĐIVANJE

Pripremiti plameni emisijski spektrofotometar (5.1.) za mjerenje na 589,3 nm. Baždariti instrument mjerenjem emisija standardnih otopina (6.2.). Podesiti osjetljivost instrumenta na cijeli opseg skale s najkoncentriranijom standardnom otopinom. Izmjeriti emisiju otopine uzorka za analizu (7.). Ponoviti postupak tri puta.

9. PRIKAZ REZULTATA

Nacrtati baždarnu krivulju nanošenjem prosječnih vrijednosti emisija za svaku standardnu otopinu na ordinatu, a odgovarajuće koncentracije u $\mu\text{g/ml}$ na apcisu. Odrediti koncentraciju natrija u ispitnoj otopini. Izračunati koncentraciju natrija iz standardnih otopina uzimajući u obzir stupanj razrjeđenja. Rezultat iskazati kao postotak u uzorku.

Postotak natrija (Na) sadržan u gnojivu je:

$$Na (\%) = x \times \frac{v_3 \times v_1 \times 10^{-2}}{v_4 \times v_2 \times m}$$
$$Na_2O (\%) = Na (\%) \times 1,348$$

gdje je:

x = koncentracija otopine upotrebijene za plamenfotometrijsko mjerenje u $\mu\text{g/ml}$,

v_1 = volumen ekstrakcijske otopine u ml,

v_2 = alikvotni volumen međurazrjeđenja u ml,

v_3 = volumen međurazrjeđenja u ml,

v_4 = alikvotni volumen konačnog razrjeđenja u ml (100 ml),

m = masa uzorka za ispitivanje u gramima.

Metode 9.

MIKROHRANJIVA U KONCENTRACIJI JEDNAKOJ ILI MANJOJ OD 10%

Metoda 9.1.

EKSTRAKCIJA UKUPNIH MIKROHRANJIVA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za ekstrakciju sljedećih mikrohranjiva: ukupnog bora, ukupnog kobalta, ukupnog bakra, ukupnog željeza, ukupnog mangana, ukupnog molibdena i ukupnog cinka. Cilj je provesti što manji broj ekstrakcija koristeći isti ekstrakt, kad god je to moguće, za određivanje ukupnog sadržaja svakog od gore navedenih mikrohranjiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na gnojiva obuhvaćena u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika, koja sadrže jedan ili više sljedećih mikrohranjiva: bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Primjenjuje se za svako mikrohranjivo, ako je deklarirani sadržaj mikrohranjiva manji ili jednak 10%.

3. NAČELO

Otapanje i kuhanje u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini.

Napomena

Ekstrakcija je empirijska i ne mora biti kvantitativna, ovisno o proizvodu i drugim sastojcima gnojiva. Posebno u slučaju nekih manganovih oksida, ekstrahirani sadržaj može biti znatno manji od ukupne količine mangana koji proizvod sadrži. Odgovornost je proizvođača gnojiva, da osigura da deklarirani sadržaj ustvari odgovara količini ekstrahiranoj pod uvjetima ove metode.

4. REAGENSI

4.1. Razrijeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 6 mol/l

Pomiješati 1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 1 volumenom vode.

4.2. Koncentrirana otopina amonijaka (NH₄OH, $d_{20} = 0,9$ g/ml)

5. OPREMA

Električna grijaća ploča s promjenjivom temperaturnom kontrolom.

Napomena

Kada se određuje sadržaj bora u ekstraktu, ne upotrebljavati borsilikatno stakleno posuđe. Budući da metoda uključuje kuhanje, preporučuje se teflon ili silicij. Dobro isprati posuđe, ako je prano s deterdžentom koji sadrži borate.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK ZA ISPITIVANJE

Odvagati između 2 i 10 g gnojiva ovisno o deklariranom sadržaju elementa u proizvodu.

Sljedeća tablica koristi se kako bi se dobila konačna otopina koja će nakon odgovarajućeg razrjeđenja biti unutar mjernog područja za svaku metodu. Uzorke treba vagati s točnošću 1 mg.

Tablica 14.

Deklarirani sadržaj mikrohranjiva u gnojivu (%)	<0,01	0,01 – < 5	≥ 5 – 10
Masa uzorka za ispitivanje (g)	10	5	2
Masa elementa u uzorku (mg)	1	0,5 – 250	100 – 200
Volumen ekstrakta V (ml)	250	500	500
Koncentracija elementa u ekstraktu (mg/l)	4	1 – 500	200 – 400

Uzorak staviti u čašu od 250 ml.

7.2. PRIPREMA OTOPINE

Ako je potrebno navlažiti uzorak s malo vode, oprezno dodati 10 ml razrijeđene klorovodične kiseline (4.1.) po gramu gnojiva, u malim količinama, a zatim dodati 50 ml vode. Pokriti čašu satnim staklom i promiješati. Zagrijati do vrenja na grijaćoj ploči i ostaviti da vrije 30 min. Pustiti da se ohladi uz povremeno miješanje. Kvantitativno prenjeti u odmjernu tikvicu od 250 ili 500 ml (vidjeti Tablicu 14.). Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati. Filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu. Odbaciti prvi dio. Ekstrakt mora biti savršeno bistar.

Preporuča se da određivanje u alikvotnome dijelu bistrog filtrata bude izvršeno bez odgode, a

ako ne, posudu treba začepiti.

Napomena

U ekstraktima u kojima treba odrediti sadržaj bora podesiti pH između 4 i 6 s koncentriranim amonijakom (4.2.).

8. ODREĐIVANJE

Određivanje svakog mikrohranjiva treba provesti u alikvotnim dijelovima kako je prikazano u metodi za svako pojedino mikrohranjivo.

Ako je potrebno, ukloniti organske helatne ili kompleksne spojeve iz alikvotnoga dijela ekstrakta koristeći Metodu 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. U slučaju određivanja atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, takvo uklanjanje nije potrebno.

Metoda 9.2.

EKSTRAKCIJA VODOTOPIVIH MIKROHRANJIVA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak ekstrakcije vodotopivih oblika sljedećih mikrohranjiva: bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Cilj je provesti što manji broj ekstrakcija koristeći isti ekstrakt, kad god je to moguće, za određivanje sadržaja svakog od gore navedenih mikrohranjiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na gnojiva obuhvaćena u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika koja sadrže jedan ili više sljedećih mikrohranjiva: bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Primjenjuje se za svako mikrohranjivo, ako je deklarirani sadržaj mikrohranjiva manji ili jednak 10%.

3. NAČELO

Mikrohranjiva se ekstrahiraju mućkanjem gnojiva u vodi pri 20 °C (± 2) °C.

Napomena

Ekstrakcija je empirijska i može, ali ne mora biti kvantitativna.

4. REAGENSI

4.1. Razrijeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 6 mol/l

Pomiješati 1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s 1 volumenom vode.

5. OPREMA

5.1. Rotacijska mućkalica namještena na oko 35 do 40 okretaja/min

5.2. pH metar

Napomena

Kada se određuje sadržaj bora u ekstraktu, ne koristiti borsilikatno stakleno posuđe. Za ovu ekstrakciju preporuča se teflon ili silicij. Dobro isprati stakleno posuđe, ako je prano s deterdžentom koji sadrži borate.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK ZA ISPITIVANJE

Odvagati između 2 i 10 g gnojiva ovisno o deklariranom sadržaju elementa u proizvodu.

Sljedeća tablica koristi se kako bi se dobila konačna otopina koja će nakon odgovarajućeg razrjeđenja biti unutar mjernog područja za svaku metodu. Uzorke treba vagati s točnošću 1 mg.

Tablica 15.

Deklarirani sadržaj mikrohranjiva u gnojivu (%)	<0,01	0,01 – < 5	≥ 5 – 10
Masa uzorka za ispitivanje (g)	10	5	2
Masa elementa u uzorku (mg)	1	0,5 – 250	100 – 200
Volumen ekstrakta V (ml)	250	500	500
Koncentracija elementa u ekstraktu (mg/l)	4	1 – 500	200 – 400

Uzorak staviti u tikvicu od 250 ili 500 ml (prema Tablici 15.).

7.2. PRIPREMA OTOPINE

Dodati oko 200 ml vode u tikvicu od 250 ml ili 400 ml vode u tikvicu od 500 ml.

Začepiti tikvicu i snažno promućkati ručno da se uzorak rasprši, a zatim ju staviti na mućkalicu i mućkati 30 minuta.

Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati.

7.3. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Filtrirati u čistu i suhu tikvicu. Začepiti tikvicu. Provesti određivanje odmah nakon filtriranja. Napomena

Ako filtrat postepeno postane mutan, napraviti još jednu ekstrakciju sljedeći 7.1. i 7.2. u tikvici volumena V_e . Filtrirati u odmjernu tikvicu volumena W koja je prethodno bila osušena i u koju je stavljeno 5,00 ml razrijeđene klorovodične kiseline (4.1.). Prekinuti filtriranje točno u onom trenutku kada je tikvica dopunjena do kalibracijske oznake. Dobro promućkati. Pod ovim uvjetima vrijednost V kod prikazivanja rezultata je:

$$V = V_e \times \frac{W}{(W - 5)}$$

Razrjeđenja kod prikazivanja rezultata ovise o vrijednosti V .

8. ODREĐIVANJE

Određivanje svakog mikrohranjiva treba provesti u alikvotnime dijelu kao što je prikazano u metodi za svako pojedino mikrohranjivo.

Ako je potrebno, ukloniti organske helatne ili kompleksne spojeve iz alikvotnoga dijela ekstrakta koristiti Metodu 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. U slučaju određivanja atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, takvo uklanjanje nije potrebno.

Metoda 9.3.

UKLANJANJE ORGANSKIH SPOJEVA IZ EKSTRAKTA GNOJIVA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za uklanjanje organskih spojeva iz ekstrakta gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda je primjenjiva za analiziranje uzoraka gnojiva ekstrahiranih po Metodama 9.1. i 9.2.

Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u kojima se deklarira ukupni i/ili vodotopivi element kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

Napomena

Prisutnost malih sadržaja organskih tvari obično ne utječe na određivanje pomoću atomskog apsorpcijskog spektrofotometra.

3. NAČELO

Organski spojevi u alikvotnome dijelu ekstrakta oksidiraju se vodikovim peroksidom.

4. REAGENSI

4.1. *Razrijeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 0,5 mol/l*

Pomiješati 1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 20 volumena vode.

4.2. Otopina vodikovog peroksida (30% HO, $d_{20} = 1,11$ g/ml), bez mikrohranjiva.

5. OPREMA

Električna grijaća ploča s promjenjivom temperaturnom kontrolom.

6. POSTUPAK

Uzeti 25 ml ekstrahirane otopine dobivene po Metodi 9.1 ili 9.2 i staviti u čašu od 100 ml. U slučaju Metode 9.2 dodati 5 ml otopine razrijeđene klorovodične kiseline (4.1.). Zatim dodati 5 ml otopine vodikovog peroksida (4.2.). Pokriti satnim staklom. Ostaviti da se oksidacija odvija pri sobnoj temperaturi oko 1 sat. Ako je potrebno, dodati sljedećih 5 ml vodikovog peroksida otopini nakon što se ohladi. Zakuhati do vrenja da se ukloni suvišak vodikovog peroksida. Ostaviti da se ohladi, a onda kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 50 ml i dopuniti volumen. Filtrirati ako je potrebno.

Kod izračunavanja postotka mikrohranjiva u proizvodu u račun treba uzeti razrijeđenje alikvota.

Metoda 9.4.

ODREĐIVANJE MIKROHRANJIVA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM (opći postupak)

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje opći postupak za određivanje sadržaja određenih mikrohranjiva u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analiziranje uzoraka gnojiva ekstrahiranih po Metodi 9.1 i 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u kojima su deklarirani ukupni i/ili vodotopivi elementi kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

Prilagodbe ovog postupaka na različita mikrohranjiva su detaljno opisane u metodama utvrđenim posebno za svaki element.

Napomena

U većini slučajeva, prisutnost malih količina organskih tvari neće utjecati na određivanje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

3. NAČELO

Nakon što je ekstrakt tretiran, gdje je potrebno smanjiti ili ukloniti tvari koje smetaju, ekstrakt se razrijedi, tako da njegova koncentracija bude u optimalnom području spektrometra na

valnoj duljini mikrohranjiva koje će se određivati.

4. REAGENSI

4.1. *Razrijeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 6 mol/l:*

Pomiješati 1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 1 volumenom vode.

4.2. *Razrijeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 0,5 mol/l:*

Pomiješati 1 volumen ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 20 volumena vode.

4.3. *Otopine lantanove soli (10 g La po litri).*

Ovaj reagens se koristi za određivanje kobalta, željeza, mangana i cinka. Može se pripremiti iz:

(a) lantanovog oksida otopljenog u klorovodičnoj kiselini (4.1.).

Odvagati 11,73 g lantanovog oksida (La_2O_3) i staviti u 150 ml vode u odmjernu tikvicu od 1 litre i dodati 120 ml otopine klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1.). Ostaviti da se otopi, a onda dopuniti vodom do 1 litre i dobro promućkati. Ova otopina je približne koncentracije 0,5 mol/l u klorovodičnoj kiselini;

(b) otopina lantanovog klorida, sulfata ili nitrata.

Otopiti 26,7 g lantanovog klorida heptahidrata ($\text{LaCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) ili 31,2 g lantanovog nitrata heksahidrata [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$] ili 26,2 g lantanovog sulfata nanohidrata [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$] u 150 ml vode, zatim dodati 85 ml 6 mol/l klorovodične kiseline (4.1.).

Ostaviti da se otopi, i tada dopuniti vodom do 1 litre. Dobro promućkati. Ova otopina je približne koncentracije 0,5 mol/l u klorovodičnoj kiselini.

4.4. *Standardne otopine*

Za pripremu ovih otopina vidjeti zasebnu metodu određivanja za svako mikrohranjivo.

5. OPREMA

Atomski apsorpcijski spektrometar opremljen izvorima koji emitiraju zračenje karakteristično za mikrohranjiva koja se određuju.

Analitičar mora slijediti upute proizvođača i biti upoznat s uređajem. Uređaj mora imati pozadinsku korekciju koja će se koristiti kad je to potrebno (Co i Zn). Plinovi koji se koriste su zrak i acetilen.

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. PRIPREMA OTOPINE EKSTRAKTA MIKROHRANJIVA ZA ODREĐIVANJE

Prema Metodi 9.1. i/ili 9.2. i ako je odgovarajuće 9.3., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

6.2. TRETIRANJE OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Razrijediti alikvotni dio ekstrakta dobivenog po Metodi 9.1., 9.2. ili 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika s vodom i/ili klorovodičnom kiselinom (4.1.) ili (4.2.) tako da se u konačnoj otopini za mjerenje dobije koncentracija elemenata koji se određuje koja odgovara mjernom području (7.2.) a koncentracija klorovodične kiseline treba biti najmanje 0,5 mol/l i ne više od 2,5 mol/l. Ovaj postupak može zahtijevati jedno ili više uzastopnih razrjeđenja.

Uzeti alikvotni dio konačne otopine dobivene razrjeđivanjem ekstrakta, neka (a) bude volumen u ml, i staviti u odmjernu tikvicu od 100 ml. Kad se određuje sadržaj kobalta, željeza, mangana i cinka dodati 10 ml otopine lantanove soli (4.3.). Dopuniti volumen otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati. To je konačna otopina za mjerenje. Neka D bude faktor razrjeđenja.

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Pripremiti slijepu probu ponavljanjem cijelog postupka ekstrakcije izostavivši uzorak gnojiva za ispitivanje.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Iz radne standardne otopine pripremljene korištenjem metode za svako pojedino mikrohranjivo pripremiti u odmjernim tikvicama od 100 ml niz od najmanje 5 standardnih otopina rastuće koncentracije unutar optimalnog mjernog područja spektrometra. Ako je potrebno prilagoditi koncentraciju klorovodične kiseline da bude što bliža razrijeđenoj otopini za ispitivanje (6.2.). Za određivanje kobalta, željeza, mangana i cinka dodati 10 ml iste otopine lantanove soli (4.3.) koja je korištena u 6.2. Dopuniti volumen otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati.

7.3. ODREĐIVANJE

Pripremiti spektrometar (5) za određivanje i namjestiti valnu duljinu navedenu u metodi koja se odnosi na svako pojedino mikrohranjivo.

Usisati tri puta za redom standardne otopine (7.2.), otopinu za ispitivanje (6.2.) i slijepu probu (7.1.), zabilježiti svaki rezultat i isprati uređaj destiliranom vodom između pojedinih usisavanja.

Izraditi baždarnu krivulju crtajući prosječno očitavanje spektrometra za svaku standardnu otopinu (7.2.) na ordinatu i odgovarajuću koncentraciju elementa izraženu u µg/ml, na apscisu.

Iz ove krivulje odrediti koncentraciju odgovarajućeg mikrohranjiva u otopini za ispitivanje X_s (6.2) i u slijepoj probi X_b (7.1), ove koncentracije izraziti u µg/ml.

8. PRIKAZ REZULTATA

Postotak mikrohranjiva (E) u gnojivu je jednak:

$$E(\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Ako se koristi Metoda 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika:

$$E(\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

gdje je:

E = sadržaj određivanog mikrohranjiva u gnojivu, izražen u %;

x_s = koncentracija u otopini za ispitivanje (6.2.), u µg/ml;

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1.), u µg/ml;

V = volumen ekstrakta dobivenog po Metodi 9.1. ili 9.2., u ml

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom po 6.2.;

M = masa uzorka za ispitivanje uzeta u skladu s Metodom 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u gramima

Izračunavanje faktora razrjeđenja D :

Ako su (a_1) , (a_2) , (a_3) ,... (a_i) i (a) alikvotni dijelovi i (v_1) , (v_2) , (v_3) ,... (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju njihovim pojedinim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D bit će jednak:

$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$

Metoda 9.5.

ODREĐIVANJE BORA U EKSTRAKTU GNOJIVA SPEKTROMETRIJSKI S AZOMETINOM H

1. PREDMET

Ova Metoda opisuje postupak određivanja bora u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analiziranje uzoraka gnojiva ekstrahiranih po Metodama 9.1. i 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u kojima je deklariran ukupni i/ili vodotopivi bor kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

U otopini azometina H ioni bora tvore žuti kompleks čija se koncentracija određuje molekularnom apsorpcijskom spektrometrijom na 410 nm. Ioni koji smetaju maskiraju se s EDTA.

4. REAGENSI

4.1. EDTA pufer otopina

U odmjernu tikvicu od 500 ml koja sadrži 300 ml vode staviti:

- 75 g amonijevog acetata ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$);
- 10 g dinatrijeve soli etilen diamin tetraoctene kiseline (Na_2EDTA);
- 40 ml octene kiseline (CH_3COOH), $d_{20} = 1,05 \text{ g/ml}$.

Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati. pH ove otopine provjeriti staklenom elektrodom i mora biti $4,8 \pm 0,1$.

4.2. Otopina azometina H

U odmjernu tikvicu od 200 ml staviti:

- 10 ml pufer otopine (4.1.);
- 400 mg azometina H ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NNaO}_8\text{S}_2$);
- 2 g askorbinske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$);

Dopuniti volumen i dobro promućkati. Ne pripremati velike količine ovog reagensa zato što je stabilan samo nekoliko dana.

4.3. Standardne otopine bora

4.3.1. Osnovna otopina bora (100 $\mu\text{g/ml}$)

Otopiti 0,5719 g borne kiseline (H_3BO_3) u vodi u odmjernoj tikvici od 1000 ml. Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati. Čuvati u plastičnoj boci u hladnjaku.

4.3.2. Radna otopina bora (10 $\mu\text{g/ml}$)

Staviti 50 ml osnovne otopine (4.3.1.) u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati.

5. OPREMA

Spektrometar opremljen za molekularnu apsorpciju s kivetom optičkog puta 10 mm namješten na valnu duljinu od 410 nm.

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. PRIPREMA OTOPINE BORA

Prema Metodama 9.1. i/ili 9.2. i ako odgovara 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Razrijediti alikvotni dio ekstrakta (6.1.) da se dobije koncentracija bora koja je određena u 7.2. Mogu biti potrebna dva uzastopna razrijeđenja. Neka D bude faktor razrijeđenja.

6.3. PRIPREMA KOREKCIJSKE OTOPINE

Ako je otopina za ispitivanje (6.2.) obojena, pripremiti odgovarajuću korekcijsku otopinu od 5 ml otopine (6.2.), 5 ml EDTA pufer otopine (4.1.) i 5 ml vode te staviti u plastičnu tikvicu i dobro promućkati.

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Pripremiti slijepu probu ponavljajući cijeli postupak ekstrakcijske bez uzorka gnojiva za ispitivanje.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Pipetirati 0; 5; 10, 15, 20 i 25 ml radne standardne otopine (4.3.2.) u seriju odmjernih tikvica od 100 ml. Dopuniti vodom i dobro promućkati. Ove otopine sadrže između 0 i 2,5 µg/ml bora.

7.3. RAZVIJANJE BOJE

Pipetirati po 5 ml standardnih otopina (7.2.) otopina za ispitivanje (6.2.) i slijepu probu (7.1.) u seriju plastičnih tikvica. Dodati 5 ml EDTA pufer otopine (4.1.) i 5 ml otopine azometina H (4.2.).

Dobro promućkati i pustiti da se razvije boja u mraku 2,5 do 3 sata.

7.4. ODREĐIVANJE

Izmjeriti apsorbancije otopina dobivenih u 7.3. i ako je potrebno korekcijske otopine (6.3) prema vodi na valnoj duljini 410 nm. Isprati kivete vodom prije svakog novog očitavanja.

8. PRIKAZ REZULTATA

Nacrtati baždarnu krivulju s koncentracijama standardnih otopina (7.2) na apscisi, a spektrometrom dobivene apsorbancije (7.4.) na ordinatu.

Iz baždarnе krivulje očitati koncentraciju bora u slijepoj probi (7.1.), koncentraciju bora u otopini za ispitivanje (6.2.) i ako je otopina za ispitivanje obojena, korigiranu koncentraciju otopine za ispitivanje. Kod izračunavanja oduzeti apsorbanciju korekcijske otopine (6.3.) od apsorbancije otopine za ispitivanje (6.2.) i odrediti korigiranu koncentraciju otopine za ispitivanje. Zabilježiti koncentraciju otopine za ispitivanje (6.2.) sa ili bez korekcije $X(x_s)$ i slijepe probe (x_b)

Postotak bora u gnojivu je:

$$B (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Ako se koristi Metoda 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

$$B (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

gdje je:

B = sadržaj bora u gnojivu, izražena u %;

x_s = koncentracija u otopini za ispitivanje (6.2.) sa ili bez korekcije, u (µg/ml);

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1.) u (µg/ml);

V = volumen ekstrakta dobivenog u skladu s Metodom 9.1. ili 9.2., u ml;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju iprovedenom u 6.2.;

M = masa uzorka za ispitivanje uzetog u skladu s Metodom 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u gramima

Izračunavanje faktora razrjeđenja D : ako su (a_1) i (a_2) uzastopni alikvotni dijelovi, i (v_1) i (v_2) volumeni koji odgovaraju pojedinim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D je:

$$D = (v_1 / a_1) \times (v_2 / a_2)$$

Metoda 9.6.

ODREĐIVANJE KOBALTA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda opisuje postupak za određivanje kobalta u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analiziranje uzoraka gnojiva ekstrahiranih Metodama 9.1. i 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u kojima je deklariran ukupni i/ili vodotopivi kobalt kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Nakon odgovarajuće obrade i razrjeđivanja ekstrakta, sadržaj kobalta se određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

4. REAGENSI

4.1. *Otopina klorovodične kiseline, oko 6 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.1.), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.2. *Otopina klorovodične kiseline, oko 0,5 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.2.), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.3. *Otopina lantanove soli (10 g La po litri)*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.3.), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.4. *Standardne otopine kobalta*

4.4.1. Osnovna otopina kobalta (1000 µg/ml)

U čašu od 250 ml odvagati 1 g kobalta s točnošću 0,1 mg, dodati 25 ml otopine klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1) i grijati na vrućoj grijaćoj ploči dok se kobalt potpuno otopi. Kad se ohladi kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 1000 ml. Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati.

4.4.2. Radna otopina kobalta (100 µg/ml)

Otpipetirati 10 ml osnovne otopine (4.4.1.) u odmjernu tikvicu od 100 ml. Dopuniti volumen klorovodičnom kiselinom 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati.

5. OPREMA

Atomski apsorpcijski spektrometar: Vidjeti Metodu 9.4. (5). Uređaj mora biti opremljen s izvorom zraka karakterističnih za kobalt(240,7 nm). Spektrometar mora imati pozadinsku korekciju.

6. PRIPREMA OTOPINA ZA ANALIZU

6.1. EKSTRAKT OTOPINE KOBALTA

Vidjeti Metode 9.1. i/ili 9.2. i, ako odgovara 9.3., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Prema Metodi 9.4. (6.2.), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Otopina za ispitivanje mora sadržavati 10% (V/V) otopine lantanove soli (4.3).

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Prema Metodi 9.4. (7.1.). Slijepa proba mora sadržavati 10% (V/V) otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Prema Metodi 9.4 (7.2.), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Za optimalno mjerno područje od 0 do 5 µg/ml kobalta, otpipetirati 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml radne otopine (4.4.2.) u niz odmjerenih tikvica od 100 ml. Ako je potrebno podesiti koncentraciju klorovodične kiseline da bude što bliža koncentraciji u otopini za ispitivanje. U

svaku tikvicu dodati 10 ml otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2. Dopuniti do 100 ml s otopinom klorovodične kiselinom 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati. Ove otopine sadrže 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 µg/ml kobalta.

7.3. ODREĐIVANJE

Prema Metodi 9.4. (7.3.). Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje kod valne duljine 240,7 nm.

8. PRIKAZ REZULTATA

Vidjeti Metodu 9.4. (8), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Postotak kobalta u gnojivu je:

$$Co (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times D]}{M \times 10^4}$$

Ako se koristi Metoda 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika:

$$Co (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times 2 D]}{M \times 10^4}$$

gdje je:

Co = sadržaj kobalta u gnojivu, izražen u postotku;

x_s = koncentracija u otopini za ispitivanje (6.2), u µg/ml;

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1), u µg/ml;

V = volumen ekstrakta dobivenog prema Metodi 9.1 ili 9.2, u ml;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom u 6.2;

M = masa uzorka za ispitivanje, uzetog prema Metodi 9.1 ili 9.2, u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđenja D: ako su (a1), (a2), (a3),...(ai) i (a) alikvotni dijelovi, a (v1), (v2), (v3)...(vi) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju tim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D je:

$$D = \frac{v1}{a1} \times \frac{v2}{a2} \times \frac{v3}{a3} \times \dots \times \frac{vi}{ai} \times \frac{100}{a}$$

Metoda 9.7.

ODREĐIVANJE BAKRA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda opisuje postupak određivanja bakra u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analizu uzoraka gnojiva ekstrahiranih Metodama 9.1. i 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u kojima je deklariran ukupni i/ili vodotopivi bakar, kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Nakon odgovarajuće obrade i razrjeđenja ekstrakta, sadržaj bakra se određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

4. REAGENSI

4.1. *Otopina klorovodične kiseline, oko 6 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.1.), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

4.2. *Otopina klorovodične kiseline, oko 0,5 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.2.), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.3. *Otopina vodikovog peroksida (30% H₂O₂), d₂₀ = 1,11 g/ml) bez mikrohranjiva.*

4.4. *Standardne otopine bakra*

4.4.1. Osnovna otopina bakra (1000 µg/ml)

U čašu od 250 ml odvagati 1 g bakra s točnošću 0,1 mg, dodati 25 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1) i 5 ml otopine vodikovog peroksida (4.3.), grijati na vrućoj ploči dok se bakar potpuno otopi. Prenijeti kvantitativno u odmjernu tikvicu od 1000 ml, dopuniti volumen vodom i dobro promućkati.

4.4.2. Radna otopina bakra (100 µg/ml)

Otpipetirati 20 ml osnovne otopine (4.4.1.) u odmjernu tikvicu od 200 ml. Dopuniti volumen klorovodičnom kiselinom 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati.

5. OPREMA

Spektrometar opremljen za atomsku apsorpciju: Vidjeti Metodu 9.4. (5). Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Uređaj mora biti opremljen s izvorom zraka karakterističnih za bakar (324,8 nm).

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. EKSTRAKT OTOPINE BAKRA

Vidjeti Metode 9.1. i/ili 9.2. i, ako odgovara 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Prema Metodi 9.4. (6.2.). Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Prema Metodii 9.4. (7.1.) Dodatka IV.B. ovoga Pravilnika.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Prema Metodi 9.4. (7.2.), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Za optimalno područje određivanja od 0 do 5 µg/ml bakra otpipetirati 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml radne otopine (4.4.2.) u niz odmjernih tikvica od 100 ml. Ako je potrebno podesiti koncentraciju klorovodične kiseline da bude što bliža koncentraciji u otopini za ispitivanje (6.2.). Dopuniti do 100 ml klorovodičnom kiselinom 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati. Ove otopine sadrže 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 µg/ml bakra.

7.3. ODREĐIVANJE

Vidjeti Metodu 9.4. (7.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje kod valne duljine 324,8 nm.

8. PRIKAZ REZULTATA

Vidjeti Metodu 9.4. (8) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Postotak bakra u gnojivu je:

$$C_u (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times D]}{M \times 10^4}$$

Ako se koristi Metoda 9.3., Dodatka IV. ovog Pravilnika:

$$Cu (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times 2 D]}{M \times 10^4}$$

gdje je:

Cu = sadržaj bakra u gnojivu, izražen u postotku;

x_s = koncentracija u otopini za ispitivanje (6.2.), u $\mu\text{g/ml}$;

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1.), u $\mu\text{g/ml}$;

V = volumen ekstrakta u ml dobivenog prema Metodi 9.1. ili 9.2.;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom u (6.2.);

M = masa uzorka za ispitivanje, uzetog prema Metodi 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđenja D : ako su (a_1) , (a_2) , (a_3) ,... (a_i) i (a) alikvotni dijelovi, a (v_1) , (v_2) , (v_3) ... (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju tim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D je:

$$D = \frac{v_1}{a_1} \times \frac{v_2}{a_2} \times \frac{v_3}{a_3} \times \dots \times \frac{v_i}{a_i} \times \frac{100}{a}$$

Metoda 9.8.

ODREĐIVANJE ŽELJEZA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda opisuje postupak za određivanje željeza u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analizu uzoraka gnojiva ekstrahiranih Metodama 9.1. i 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima je deklarirano ukupno i/ili vodotopivo željezo kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Nakon odgovarajuće obrade i razrjeđenja ekstrakta sadržaj željeza se određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

4. REAGENSI

4.1. *Otopina klorovodične kiseline, oko 6 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.2. *Otopina klorovodične kiseline, oko 0,5 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.3. *Otopina vodikovog peroksida (30% H_2O_2), $d_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$) bez mikrohranjiva.*

4.4. *Otopina lantanove soli (10 g La po litri)*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.3) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.5. *Standardne otopine željeza*

4.5.1. Osnovna otopina željeza (1000 $\mu\text{g/ml}$)

U čašu od 500 ml, odvagati 1 g željezne žice s točnošću 0,1 mg, dodati 200 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1.) i 15 ml vodikovog peroksida (4.3.). Grijati na vrućoj ploči dok se željezo potpuno otopi. Nakon hlađenja, prenijeti kvantitativno u odmjernu tikvicu od 1000 ml.

Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati.

4.5.2. Radna otopina željeza (100 µg/ml)

Otpipetirati 20 ml osnovne otopine (4.5.1.) u odmjernu tikvicu od 200 ml. Dopuniti volumen klorovodičnom kiselinom 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati.

5. OPREMA

Atomski apsorpcijski spektrometar: Vidjeti Metodu 9.4. (5) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Uređaj mora biti opremljen s izvorom zraka karakterističnih za željezo (248,3 nm).

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. EKSTRAKT OTOPINE ŽELJEZA

Prema Metodi 9.1. i/ili 9.2., i ako odgovara 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Prema Metodi 9.4. (6.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Otopina za ispitivanje mora sadržavati 10% (V/V) otopine lantanove soli korištene u 6.2.

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Prema Metodi 9.4. (7.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Otopina za ispitivanje mora sadržavati 10% (V/V) otopine lantanove soli korištene u 6.2.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Prema Metodi 9.4. (7.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Za optimalno područje određivanja od 0 do 10 µg/ml željeza, otpipetirati 0; 2; 4; 6; 8 i 10 ml radne otopine (4.5.2.) u niz odmjernih tikvica od 100 ml. Ako je potrebno podesiti koncentraciju klorovodične kiseline da bude što bliža koncentraciji u otopini za ispitivanje. Dodati 10 ml otopine lantanove soli korištene u 6.2. Dopuniti volumen klorovodičnom kiselinom 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati. Ove otopine sadrže 0, 2; 4; 6; 8 i 10 µg/ml željeza.

7.3. ODREĐIVANJE

Prema Metodi 9.4. (7.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje kod valne duljine 248,3 nm.

8. PRIKAZ REZULTATA

Vidjeti Metodu 9.4. (8) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Postotak željeza u gnojivu je:

$$Fe (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times D]}{M \times 10^4}$$

Ako se koristi Metoda 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika:

$$Fe (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times 2 D]}{M \times 10^4}$$

gdje je:

Fe = sadržaj željeza u gnojivu, izražen u postotku;

x_s = koncentracija u otopini za ispitivanje (6.2.), u µg/ml;

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1.), u µg/ml;

V = volumen ekstrakta u ml dobivenog prema Metodi 9.1. ili 9.2., Dodatka IV. B. ovoga

Pravilnika;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom u (6.2.);

M = masa uzorka za ispitivanje, uzetog prema Metodi 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđenja D : ako su (a_1) , (a_2) , (a_3) ,... (a_i) i (a) alikvotni dijelovi, a (v_1) , (v_2) , (v_3) ... (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju tim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D je:

$$D = \frac{v_1}{a_1} \times \frac{v_2}{a_2} \times \frac{v_3}{a_3} \times \dots \times \frac{v_i}{a_i} \times \frac{100}{a}$$

Metoda 9.9.

ODREĐIVANJE MANGANA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda opisuje postupak za određivanje mangana u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analizu uzoraka gnojiva ekstrahiranih Metodama 9.1. i 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima je deklariran ukupni i/ili vodotopivi mangan kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Nakon odgovarajuće obrade i razrjeđenja ekstrakta, sadržaj mangana određuje se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

4. REAGENSI

4.1. *Otopina klorovodične kiseline, oko 6 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.2. *Otopina klorovodične kiseline, oko 0,5 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.2.), Dodatka IV. ovog Pravilnika.

4.3. *Otopina lantanove soli (10 g La po litri)*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.4. *Standardne otopine mangana*

4.4.1 Osnovna otopina mangana (1000 µg/ml)

U čašu od 250 ml, odvagati 1 g mangana s točnošću 0,1 mg, dodati 25 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1.). Grijati na vrućoj ploči dok se mangan potpuno otopi. Nakon hlađenja kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 1000 ml. Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati.

4.4.2 Radna otopina mangana (100 µg/ml)

Razrijediti 20 ml osnovne otopine (4.4.1.) s 0,5 mol/l klorovodičnom kiselinom (4.2.) u odmjernoj tikvici od 200 ml. Dopuniti volumen 0,5 mol/l klorovodičnom kiselinom (4.2.) i dobro promućkati.

5. OPREMA

Atomski apsorpcijski spektrometar: Vidjeti Metodu 9.4. (5) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Uređaj mora biti opremljen s izvorom zraka karakterističnih za mangan (279,6 nm).

6. PRIPREMA OTOPINA ZA ANALIZU

6.1. EKSTRAKT OTOPINE MANGANA

Vidjeti Metode 9.1. i, ako odgovara 9.2. ili 9.3., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika

6.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Prema Metodi 9.4. (6.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Otopina za ispitivanje mora sadržavati 10% (V/V) otopine lantanove soli (4.3.).

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Prema Metodi 9.4. (7.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Slijepa proba mora sadržavati 10% V/V otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Prema Metodi 9.4. (7.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Za optimalno područje određivanja od 0 do 5 µg/ml mangana otpipetirati 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; i 5 ml radne otopine (4.4.2.) u niz odmjernih tikvica od 100 ml. Prema potrebi podesiti koncentraciju klorovodične kiseline da bude što bliža koncentraciji u otopini za ispitivanje. U svaku tikvicu dodati 10 ml otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2. Dopuniti do 100 ml klorovodičnom kiselinom 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati. Ove otopine sadrže 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; i 5 µg/ml mangana

7.3. ODREĐIVANJE

Prema Metodi 9.4. (7.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje kod valne duljine 279,6 nm.

8. PRIKAZ REZULTATA

Vidjeti Metodu 9.4. (8.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Postotak mangana u gnojivu je:

$$Mn (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times D]}{M \times 10^4}$$

Ako se koristi Metoda 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika:

$$Mn (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times 2 D]}{M \times 10^4}$$

gdje je:

Mn = sadržaj mangana u gnojivu, izražen u postotku;

x_s = koncentracija u otopini za ispitivanje (6.2.), u µg/ml;

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1.), u µg/ml;

V = volumen ekstrakta u ml dobivenog prema Metodi 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom u (6.2.);

M = masa uzorka za ispitivanje uzetog prema Metodi 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđenja D : ako su (a_1), (a_2), (a_3),...(a_i) i (a) alikvotni dijelovi, a (v_1), (v_2), (v_3)...(v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju tim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D je:

$$D = \frac{v_1}{a_1} \times \frac{v_2}{a_2} \times \frac{v_3}{a_3} \times \dots \times \frac{v_i}{a_i} \times \frac{100}{a}$$

Metoda 9.10.
ODREĐIVANJE MOLIBDENA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA
Spektrometrijski pomoću kompleksa s amonijevim
tiocijanatom

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje molibdena u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analizu uzoraka gnojiva ekstrahiranih Metodama 9.1. i 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u kojima je deklariran ukupni i/ili vodotopivi molibden kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Molibden (V) stvara kompleks $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ u kiseloj sredini sa SCN ionima.

Kompleks se ekstrahira n-butil acetatom. Ioni koji smetaju kao što je npr. željezo, ostaju u vodenoj fazi. Žuto narandasta boja određuje se molekularnom apsorpcijskom spektrometrijom na valnoj duljini 470 nm.

4. REAGENSI

4.1. *Klorovodična kiselina, oko 6 mol/l.*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.1.), Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.2. *Otopina bakra (70 mg/l) u 1,5 mol/l klorovodičnoj kiselini*

Otopiti 275 mg bakar sulfata pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) odvagano s točnošću 0,1 mg u 250 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1) u odmjernoj tikvici od 1000 ml. Dopuniti volumen vodom, dobro promućkati.

4.3. *Otopina askorbinske kiseline (50 g/l)*

Otopiti 50 g askorbinske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) u vodi u odmjernoj tikvici od 1000 ml. Dopuniti volumen vodom, dobro promućkati i držati u hladnjaku.

4.4. *n-butil acetat*

4.5. *Otopina amonijevog tiocijanata, 0,2 mol/l*

Otopiti 15,224 g NH_4SCN u vodi u odmjernoj tikvici od 1000 ml. Dopuniti volumen vodom dobro promućkati i čuvati u tamnoj boci.

4.6. *Otopina kositrenovog klorida (50 g/l) u 2 mol/l klorovodičnoj kiselini*

Ova otopina mora biti savršeno bistra i pripremljena neposredno prije upotrebe. Mora se upotrebljavati vrlo čisti kositrenov klorid jer inače otopina neće biti bistra.

Za pripremu 100 ml otopine, otopiti 5 g ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) u 35 ml 6 mol/l HCl (4.1). Dodati 10 ml otopine bakra (4.2). Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati.

4.7. *Standardne otopine molibdena*

4.7.1. *Osnovna otopina molibdena (500 µg/ml)*

Otopiti 0,920 g amonijevog molibdata tetrahidrata $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}]$ odvagano s točnošću 0,1 mg u 6 mol/l klorovodičnoj kiselini (4.1) u odmjernoj tikvici od 1000 ml. Dopuniti volumen istom kiselinom i dobro promućkati.

4.7.2. *Srednja otopina molibdena (25 µg/ml)*

Otpipetirati 25 ml osnovne otopine (4.7.1.) u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti volumen klorovodičnom kiselinom 6 mol/l (4.1.) i dobro promućkati.

4.7.3. *Radna otopina molibdena (2,5 µg/ml)*

Otpipetirati 10 ml srednje otopine (4.7.2.) u odmjernu tikvicu od 100 ml. Dopuniti volumen klorovodičnom kiselinom 6 mol/l (4.1.) i dobro promućkati.

5. OPREMA

5.1. Spektrometar za molekularnu apsorpciju s kivetama koje imaju optički put 20 mm, namješten na valnu duljinu 470 nm.

5.2. Lijeveci za odjeljivanje od 200 ili 250 ml.

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. EKSTRAKT OTOPINE MOLIBDENA

Vidjeti Metode 9.1. i/ili 9.2. i, ako odgovara 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Razrijediti alikvotni dio ekstrakta (6.1.) sa klorovodičnom kiselinom 6 mol/l (4.1.) tako da se dobije odgovarajuća koncentracija molibdena. Faktor razrjeđenja je D.

Uzeti alikvotni dio (a) iz otopine ekstrakta koji sadrži 1 do 12 µg molibdena i staviti u lijevak za odjeljivanje (5.2.). Dopuniti do 50 ml klorovodičnom kiselinom 6 mol/l (4.1.).

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Pripremiti slijepu probu ponavljajući cijeli postupak ekstrakcije bez uzorka gnojiva za ispitivanje.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Pripremiti niz od najmanje 6 standardnih otopina rastućih koncentracija u optimalnom mjernom području spektrometra.

Za područje od 0 – 12,5 µg molibdena otpipetirati 0; 1; 2; 3; 4 i 5 ml radne otopine (4.7.3.) u lijevke za odjeljivanje (5.2.). Dopuniti do 50 ml klorovodičnom kiselinom 6 mol/l (4.1.).

Lijeveci sadrže 0; 2,5; 5; 7,5; 10 i 12,5 µg molibdena.

7.3. RAZVIJANJE I ODVAJANJE KOMPLEKSA

U svaki lijevak za odjeljivanje (6.2., 7.1. i 7.2.) dodati sljedećim redom:

– 10 ml otopine bakra (4.2.)

– 20 ml otopine askorbinske kiseline (4.3);

dobro promućkati i pričekati 2-3 minute. Tada dodati:

– 10 ml n – butil acetata (4.4.), upotrebljavajući preciznu pipetu

– 20 ml otopine tiocijanata (4.5.).

Mućkati 1 minutu da se kompleks ekstrahira u organsku fazu i ostaviti da se razdvoji. Nakon odvajanja dvije faze, potpuno ukloniti vodenu fazu i baciti ju, a organsku fazu oprati s

– 10 ml otopine kositrenog klorida (4.6.).

Mućkati 1 minutu. Ostaviti da se razdvoji i ukloniti vodenu fazu. Sakupiti organsku fazu u kivetu za ispitivanje koja će omogućiti sakupljanje kapi vode u suspenziji.

7.4. ODREĐIVANJE

Izmjeriti apsorbancije otopina dobivenih u 7.3 na valnoj duljine 470 nm koristeći standardnu otopinu od 0 µg/ml molibdena (7.2.) kao referencu.

8. PRIKAZ REZULTATA

Nacrtati baždarnu krivulju nanoseći odgovarajuće mase molibdena u standardnim otopinama (7.2.) izraženih u µg na apscisu, a odgovarajuće vrijednosti apsorbancije (7.4.) dobivene očitavanjem na spektrometru na ordinatu.

Iz ove krivulje odrediti masu molibdena u otopini za ispitivanje (6.2.) i u slijepoj probi (7.1.).

Ove mase označene su kao (xS) i (xb).

Postotak molibdena u gnojivu je:

$$Mo (\%) = \frac{|(x_s - x_b) \times V/a \times D|}{M \times 10^4}$$

Ako se koristi Metoda 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika:

$$Mo (\%) = \frac{|(x_s - x_b) \times V/a \times 2 D|}{M \times 10^4}$$

gdje je:

Mo = sadržaj molibdena u gnojivu, izražen u postotku;

a = volumen alikvota uzetog iz zadnje razrjeđene otopine, u ml;

x_s = masa Mo u otopini za ispitivanje (6.2.), u μg ;

x_b = masa Mo u slijepoj probi (7.1.), čiji volumen odgovara volumenu (a) alikvota otopine za ispitivanje (6.2.), u μg ;

V = volumen otopine ekstrakta dobivenog prema Metodi 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u ml;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom u (6.2.);

M = masa uzorka za ispitivanje uzeta prema Metodi 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđenja D : gdje su (a_1), (a_2) alikvotni dijelovi, a (v_1), (v_2) su volumeni koji odgovaraju njihovim pojedinim razrjeđenjima, faktora razrjeđenja D je.

$$D = (v_1 / a_1) \times (v_2 / a_2)$$

Metoda 9.11.

ODREĐIVANJE CINKA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda opisuje postupak za određivanje cinka u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda primjenjuje se za analizu uzoraka gnojiva ekstrahiranih Metodama 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima je deklariran ukupni i/ili u vodotopivi cink kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Nakon odgovarajuće obrade i razrjeđenja ekstrakta, sadržaj cinka se određuje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

4. REAGENSI

4.1. *Otopina klorovodične kiseline, oko 6 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.2. *Otopina klorovodične kiseline, oko 0,5 mol/l*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.3. *Otopine lantanove soli (10 g La po litri)*

Vidjeti Metodu 9.4. (4.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.4. *Standardne otopine cinka*

4.4.1. Osnovna otopina cinka (1000 µg/ml)

U odmjernoj tikvici od 1000 ml otopiti 1 g cinka u prahu ili pločicama odvagano s točnošću 0,1 mg u 25 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1.). Kada se potpuno otopi, dopuniti volumen vodom i dobro pomućkati.

4.4.2. Radna otopina cinka (100 µg/ml)

U odmjernoj tikvici od 200 ml razrijediti 20 ml osnovne otopine (4.4.1.) u otopini klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.). Dopuniti volumen otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.) i dobro pomućkati.

5. OPREMA

Atomski apsorpcijski spektrometar: vidjeti Metodu 9.4. (5.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Uređaj mora biti opremljen s izvorom zraka karakterističnih za cink (213,8 nm) i mora dopustiti pozadinsku korekciju.

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. EKSTRAKT OTOPINE CINKA

Vidjeti Metode 9.1. i/ili 9.2. i., ako odgovara 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Vidjeti Metodu 9.4. (6.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Otopina za ispitivanje mora sadržavati 10% (V/V) otopine lantanove soli (4.3.).

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA OTOPINE SLIJEPE PROBE

Vidjeti Metodu 9.4. (7.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Otopina mora sadržavati 10% (V/V) otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Vidjeti Metodu 9.4. (7.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Za optimalno područje od 0 do 5 µg/ml cinka, otpipetirati 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 ml radne otopine (4.4.2.) u niz odmjernih tikvica od 100 ml. Ako je potrebno podesiti koncentraciju klorovodične kiseline da bude što bliža koncentraciji u otopini za ispitivanje. U svaku tikvicu dodati 10 ml otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2. Dopuniti do 100 ml otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati. Ove otopine sadrže 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 i 5 µg/ml cinka.

7.3. ODREĐIVANJE

Vidjeti Metodu 9.4. (7.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 213,8 nm.

8. PRIKAZ REZULTATA

Vidjeti Metodu 9.4. (8.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Postotak cinka u gnojivu je:

$$Z_N (\%) = \frac{[(x_s - x_d) \times V \times D]}{M \times 10^4}$$

Ako se koristi Metoda 9.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika:

$$Z_N (\%) = \frac{[(x_s - x_d) \times V \times 2 D]}{M \times 10^4}$$

gdje je:

Zn = sadržaj cinka u gnojivu, izražen u postotku;

x_s = koncentracija u otopini za ispitivanje (6.2), u $\mu\text{g/ml}$;

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1), u $\mu\text{g/ml}$;

V = volumen ekstrakta u ml dobiven prema Metodi 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom u (6.2.);

M = masa uzorka za ispitivanje uzeta prema Metodi 9.1. ili 9.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđenja D : ako su (a_1) , (a_2) , (a_3) ,... (a_i) i (a) alikvotni dijelovi, a (v_1) , (v_2) , (v_3) ... (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju tim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D je:

$$D = \frac{v_1}{a_1} \times \frac{v_2}{a_2} \times \frac{v_3}{a_3} \times \dots \times \frac{v_i}{a_i} \times \frac{100}{a}$$

Metode 10.

MIKROHRANJIVA U KONCENTRACIJI VEĆOJOD 10%

Metoda 10.1.

EKSTRAKCIJA UKUPNIH MIKROHRANJIVA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak ekstrakcije sljedećih mikrohranjiva: ukupnog bora, ukupnog kobalta, ukupnog bakra, ukupnog željeza, ukupnog mangana, ukupnog molibdena i ukupnog cinka. Cilj je provesti što manji broj ekstrakcija, koristeći isti ekstrakt, kad god je to moguće, za određivanje ukupnog sadržaja svakog od gore navedenih mikrohranjiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Ova Metoda se primjenjuje na gnojiva obuhvaćena Dodatkom I. Tablicama E. ovoga Pravilnika koja sadrže jedan ili više sljedećih mikrohranjiva: bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Primjenjuje se za svako mikrohranjivo, ako je deklarirani sadržaj veći od 10%.

3. NAČELO

Otapanje i kuhanje u razrjeđenoj klorovodičnoj kiselini.

Napomena

Ekstrakcija je empirijska i ne mora biti kvantitativna, ovisno o proizvodu ili drugim sastojcima gnojiva. Posebno u slučaju određenih manganovih oksida, ekstrahirana količina može biti znatno manja od ukupne količine mangana koju sadrži proizvod. Odgovornost je proizvođača gnojiva da osigura da deklarirani sadržaj ustvari odgovara sadržaju ekstrahiranom pod uvjetima koji se odnose na metodu.

4. REAGENSI

4.1. *Razrjeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 6 mol/l*

Pomiješajti 1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,93 \text{ g/ml}$) s 1 volumenom vode.

4.2. *Koncentrirana otopina amonijaka (NH_4OH , $d_{20} = 0,9 \text{ g/ml}$)*

5. OPREMA

5.1. Električna grijaaća ploča s promjenjivom temperaturom

5.2. pH metar

Napomena

Kada je potrebno odrediti sadržaj bora u ekstraktu, ne upotrebljavajti posuđe od borsilikatnog stakla. Kako metoda uključuje kuhanje, preporučuje se teflon ili silicij. Dobro isprati stakleno posuđe ako je prano u deterdžentima koji sadrže borate.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK ZA ISPITIVANJE

Odvagati 1 ili 2 g gnojiva ovisno o deklariranom sadržaju elementa u proizvodu. Tablica 16. koristi se kako bi se dobila konačna otopina koja će nakon odgovarajućeg razrjeđenja, biti unutar mjernog područja za svaku metodu. Uzorke treba vagati s točnošću 1 mg. Staviti uzorak u čašu od 250 ml.

Tablica 16.

Deklarirani sadržaj mikrohranjiva u gnojivu (%)	>10 < 25	≥ 25
Masa uzorka za ispitivanje (g)	2	1
Masa elementa u uzorku (mg)	>200 < 500	≥ 250
Volumen ekstrakta V (ml)	500	500
Koncentracija elementa u ekstraktu (mg/l)	>400 < 1000	≥ 500

7.2. PRIPREMA OTOPINE

Ako je potrebno navlažiti uzorak s malo vode, pažljivo dodajti 10 ml razrijeđene klorovodične kiseline (4.1.) po gramu gnojiva, u malim količinama, zatim dodati 50 ml vode. Pokriti čašu satnim staklom i promiješati. Zagrijti do vrenja na grijaćoj ploči i kuhati još 30 minuta. Pustiti da se ohladi uz povremeno miješanje. Kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti volumen vodom i dobro pomućkati. Filtrirati kroz suhi filter papir u suhu posudu. Odbaciti prvi dio. Ekstrakt mora biti savršeno bistar.

Preporuča se da određivanje na alikvotnim dijelovima bistrog filtrata bude izvršeno bez odgode, u suprotnome posude treba začepiti.

Napomena

U ekstraktima u kojima treba odrediti sadržaj bora: Podesiti pH između 4 i 6 koncentriranim amonijakom (4.2.).

8. ODREĐIVANJE

Određivanje svakog mikrohranjiva treba provesti na alikvotnim dijelovima navedenim u metodi za svako pojedino mikrohranjivo.

Metode 10.5., 10.6., 10.7., 10.9. i 10.10., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika ne mogu se koristiti za određivanje elemenata prisutnih u helatnom ili kompleksnom obliku. U takvim slučajevima, prije određivanja mora se koristiti Metoda 10.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

U slučaju određivanja AAS (Metode 10.8. i 10.11. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika), takvo tretiranje nije potrebno.

Metoda 10.2.

EKSTRAKCIJA VODOTOPIVIH MIKROHRANJIVA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak ekstrakcije vodotopivih oblika sljedećih mikrohranjiva: bora, kobalta, bakra, željeza, mangana, molibdena i cinka. Cilj je provesti minimalan broj ekstrakcija, koristeći isti ekstrakt kada god je to moguće za određivanje sadržaja svakog gore navedenog mikrohranjiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Ova metoda se primjenjuje na gnojiva obuhvaćena u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika koja sadrže jedan ili više sljedećih mikrohranjiva: bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Primjenjuje se za svako mikrohranjivo, ako je deklarirani sadržaj veći od 10%.

3. NAČELO

Mikrohranjiva se ekstrahiraju mućkanjem gnojiva u vodi pri 20 °C (± 2) °C.

Napomena

Ekstrakcija je empirijska i može, ali ne mora biti kvantitativna.

4. REAGENSI

4.1. *Razrijeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 6 mol/l*

Pomiješajti 1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 1 volumenom vode.

5. OPREMA

5.1. Rotacijska mućkalica namještena na oko 35 do 40 okretaja/minuti

Napomena

Kada je potrebno odrediti sadržaj bora u ekstraktu, ne upotrebljavati posuđe od borsilikatnog stakla. Kako metoda uključuje kuhanje, preporučuje se teflon ili silicij. Dobro isprati stakleno posuđe, ako je prano u deterdžentima koji sadrže borate.

6. PRIPREMA UZORKA

Prema Metodi 1. Dodatka IV. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. UZORAK ZA ISPITIVANJE

Odvagati između 1 i 2 g gnojiva ovisno o deklariranom sadržaju elementa u proizvodu.

Tablica 17. koristi se kako bi se dobila konačna otopina koja će nakon odgovarajućeg razrjeđenja biti unutar mjernog područja za svaku metodu. Uzorke treba vagati s točnošću 1 mg.

Tablica 17.

Deklarirani sadržaj mikrohranjiva u gnojivu (%)	>10 < 25	≥ 25
Masa uzorka za ispitivanje (g)	2	1
Masa elementa u uzorku (mg)	>200 < 500	≥ 250
Volumen ekstrakta V (ml)	500	500
Koncentracija elementa u ekstraktu (mg/l)	>400 < 1000	≥ 500

Staviti uzorak u tikvicu od 500 ml.

7.2. PRIPREMA OTOPINE

Dodati oko 400 ml vode.

Dobro začepiti tikvicu. Snažno promućkati rukom da se uzorak rasprši, zatim staviti tikvicu na mućkalicu i mućkati 30 minuta.

Dopuniti volumen vodom i dobro pomućkati.

7.3. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Odmah filtrirati u čistu, suhu tikvicu. Začepiti tikvicu. Provesti određivanje odmah nakon filtriranja.

Napomena

Ako filtrat postepeno postane mutan, napraviti još jednu ekstrakciju sljedeći 7.1. i 7.2. u tikvici volumena V_e . Filtrirati u odmjernu tikvicu volumena W koja je prethodno bila osušena i u koju je stavljeno 5 ml razrijeđene klorovodične kiseline (4.1). Prekinuti filtriranje točno u onom trenutku kada je tikvica dopunjena do kalibracijske oznake. Dobro promućkati.

Pod ovim uvjetima vrijednost V kod prikazivanja rezultata je:

$$V = V_e \times \frac{W}{(W - 5)}$$

Razrjeđenja kod prikazivanja rezultata ovise o vrijednosti V .

8. ODREĐIVANJE

Određivanje svakog mikrohranjiva treba provesti u alikvotnome dijelu kao što je navedeno u metodi za svako pojedino mikrohranjivo.

Metode 10.5., 10.6., 10.7., 10.9. i 10.10. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika ne mogu se koristiti za određivanje elemenata u helatnom ili kompleksnom obliku. U tim slučajevima, prije određivanja mora se koristiti Metoda 10.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

U slučaju određivanja AAS (Metode 10.8. i 10.11. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika), takvo tretiranje nije potrebno.

Metoda 10.3.

UKLANJANJE ORGANSKIH SPOJEVA IZ EKSTRAKTA GNOJIVA

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za uklanjanje organskih spojeva iz ekstrakta gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analiziranje uzoraka gnojiva ekstrahiranih po Metodama 10.1. i 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima se deklarira ukupni i/ili vodotopivi element zahtjevan u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

Napomena

Prisutnost malih sadržaja organskih tvari obično ne utječe na određivanje atomskom absorpcijskom spektrometrijom.

3. NAČELO

Organski spojevi u alikvotnome dijelu ekstrakta oksidiraju se vodikovim peroksidom.

4. REAGENSI

4.1. Razrijeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 0,5 mol/l

Pomiješajti 1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 20 volumena vode.

4.2. Otopina vodikovog peroksida (30% H_2O_2 , $d_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$), bez mikrohranjiva

5. OPREMA

Električna grijača ploča s promjenjivom temperaturnom kontrolom

6. POSTUPAK

Uzeti 25 ml ekstrahirane otopine dobivene po Metodi 10.1 ili 10.2 i stavite u čašu od 100 ml. U slučaju Metode 10.2, dodati 5 ml razrijeđene otopine klorovodične kiseline (4.1.). Zatim dodati 5 ml otopine vodikovog peroksida (4.2.). Pokriti satnim staklom. Pustiti da se oksidacija odvija pri sobnoj temperaturi oko jedan sat, zatim postupno zagrijati do vrenja i kuhati još pola sata. Ako je potrebno, otopini dodati još 5 ml vodikovog peroksida nakon što se ohladila. Zakuhati do vrenja da se ukloni suvišak vodikovog peroksida. Pustiti da se ohladi i kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu od 50 ml i dopuniti volumen. Filtrirati, ako je potrebno.

Kod izračunavanja postotka mikrohranjiva u proizvodu u račun treba uzeti razrijeđenje alikvota.

Metoda 10.4.

ODREĐIVANJE MIKROHRANJIVA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM (opći postupak)

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje opći postupak za određivanje sadržaja željeza i cinka u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analiziranje uzoraka gnojiva ekstrahiranih po Metodama 10.1. i 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u kojima se deklarira ukupno i/ili vodotopivo željezo i cink, a kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

Prilagodbe ovog postupka za različita mikrohranjiva detljano su opisane u metodama utvrđenim posebno za svaki element.

Napomena

U većini slučajeva prisutnost malih sadržaj organskih tvari neće utjecati na određivanje atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

3. NAČELO

Nakon što je ekstrakt tretiran, gdje je potrebno smanjiti ili ukloniti tvari koje smetaju, ekstrakt se razrijedi tako da njegova koncentracija bude u optimalnom području spektrometra na valnoj duljini prikladnoj za mikrohranjivo koje se određuje.

4. REAGENSI

4.1. *Razrijeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 6 mol/l*

Pomiješati 1 volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s 1 volumenom vode.

4.2. *Razrijeđena otopina klorovodične kiseline (HCl), oko 0,5 mol/l*

Pomiješati jedan volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s 20 volumena vode.

4.3. *Otopine lantanove soli (10 g La po litri)*

Ovaj reagens koristi se za određivanje željeza i cinka. Može se pripremiti s:

(a) lantanovim oksidom otopljenim u klorovodičnoj kiselini (4.1.).

Staviti 11,73 g lantanovog oksida (La_2O_3) u 150 ml vode u odmjernu tikvicu od jedne litre i dodati 120 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1.). Pustiti da se otopi i zatim dopuniti vodom

do jedne litre i dobro promućkati. Ova otopina je približne koncentracije 0,5 mol/l u klorovodičnoj kiselini;

(b) otopinom lantanovog klorida, sulfata ili nitrata.

Otopiti 26,7 g lantanovog klorida heptahidrata ($\text{LaCl}_3 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) ili 31,2 g lantanovog nitrata heksahidrata [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$] ili 26,2 g lantanovog sulfata nanohidrata [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$] u 150 ml vode, zatim dodati 85 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1). Pustiti da se otopi i zatim dopuniti do jedne litre vodom. Dobro promućkati. Ova otopina je približne koncentracije 0,5 mol/l u klorovodičnoj kiselini.

4.4. Standardne otopine

Za pripremu ovih, vidjeti zasebnu metodu određivanja za svako mikrohranjivo.

5. OPREMA

Atomski apsorpcijski spektrometar opremljen izvorima koji emitiraju zračenje karakteristično za mikrohranjiva koja se određuju.

Analitičar mora slijediti upute proizvođača i biti upoznat s uređajem. Uređaj mora imati pozadinsku korekciju koja će se koristiti kada je to potrebno (npr. Zn). Plinovi koji se koriste su zrak i acetilen.

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. PRIPREMA OTOPINE EKSTRAKTA KOJA SADRŽI ELEMENTE KOJE TREBA ODREDITI

Prema Metodi 10.1. i/ili 10.2. i, ako je odgovarajuće 10.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. TRETIRANJE OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Razrijediti alikvotni dio ekstrakta dobivenog po Metodi 10.1., 10.2. ili 10.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, vodom i/ili klorovodičnom kiselinom (4.1.) ili (4.2.) tako da se u konačnoj otopini za mjerenje dobije koncentracija elementa koji se određuje koja odgovara mjernom području (7.2.), a koncentracija klorovodične kiseline treba biti najmanje 0,5 mol/l i ne više od 2,5 mol/l. Ovaj postupak može zahtijevati jedno ili više uzastopnih razrjeđenja.

Konačna otopina dobije se stavljanjem alikvotnog dijela razrjeđenog ekstrakta u odmjernu tikvicu od 100 ml. Neka volumen ovog alikvotnog dijela bude (a) ml. Dodati 10 ml otopine lantanove soli (4.3.). Dopuniti volumen otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati. Neka D bude faktor razrjeđenja.

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Pripremiti otopinu slijepe probe ponavljanjem postupka ekstrakcije, bez uzorka gnojiva za ispitivanje.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Iz radne standardne otopine pripremljene korištenjem metode za svako pojedino mikrohranjivo, pripremiti u odmjernim tikvicama od 100 ml niz od najmanje pet standardnih otopina rastuće koncentracije unutar optimalnog mjernog područja spektrometra. Ako je potrebno, prilagoditi koncentraciju klorovodične kiseline da bude što bliža razrijeđenoj otopini (6.2.). Kada se određuje željezo ili cink, dodati 10 ml iste otopine lantanove soli (4.3.) koja je korištena u 6.2. Dopuniti volumen otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati.

7.3. ODREĐIVANJE

Pripremiti spektrometar (5) za određivanje i namjestiti valnu duljinu navedenu u metodi za pojedino mikrohranjivo.

Usisati tri puta uzastopno standardne otopine (7.2.), otopinu za ispitivanje (6.2.) i otopinu slijepe probe (7.1.), zabilježiti svaki rezultat i ispirati instrument destiliranom vodom između

pojedinih usisavanja.

Izraditi baždarnu krivulju crtajući prosječno očitavanje spektrometra za svaku standardnu otopinu (7.2.) na ordinati i odgovarajuću koncentraciju elementa, izraženu u µg/ml, na apscisu.

Iz ove krivulje, odrediti koncentracije odgovarajućeg mikrohranjiva u otopini za ispitivanje x_s (6.2.) i u otopini slijepe probe x_b (7.1.). Ove koncentracije izraziti u µg po ml.

8. PRIKAZ REZULTATA

Postotak mikrohranjiva (E) u gnojivu je:

$$E(\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Ako se koristi Metoda 10.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika:

$$E(\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

gdje je:

E = sadržaj određenog mikrohranjiva u gnojivu, izražen u postotku;

x_s = koncentracija u otopin za ispitivanje (6.2.), u µg/ml;

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1.), u µg/ml;

V = volumen ekstrakta dobivenog po Metodi 10.1 ili 10.2, u ml;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom u 6.2;

M = masa uzorka za ispitivanje uzeta u skladu s Metodom 10.1 ili 10.2, u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđenja D :

Ako su (a_1), (a_2), (a_3),...(a_i) i (a) alikvotni dijelovi i (v_1), (v_2), (v_3),... (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju njihovim pojedinim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D bit će jednak:

$$D = \frac{v_1}{a_1} \times \frac{v_2}{a_2} \times \frac{v_3}{a_3} \times \dots \times \frac{v_i}{a_i} \times \frac{100}{a}$$

Metoda 10.5.

ODREĐIVANJE BORA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA KISELOMETRIJSKOM TITRACIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje sadržaja bora u ekstraktima gnojiva.

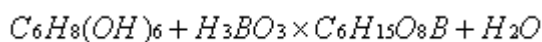
2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za ekstrakte uzoraka gnojiva dobivenih Metodom 10.1. ili 10.2.

Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima se deklarira ukupni i/ili vodotopivi bor kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Reakcijom bora s manitolom nastaje kompleks manitolbor:



Kompleks se titrira otopinom natrijevog hidroksida do pH 6,3.

4. REAGENSI

4.1. Otopina indikatora metilnog crvenila

Otopiti 0,1 g metil crvenila ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) u 50 ml 95%-tnog etanola (u odmjernej tikvici od 100 ml). Dopuniti volumen do 100 ml vodom. Dobro pomućkati.

4.2. Razrijeđena otopina klorovodične kiseline, oko 0,5 mol/l

Pomiješajti 1 volumen klorovodične kiseline HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 20 volumena vode.

4.3. Otopina natrijevog hidroksida, oko 0,5 mol/l

Mora biti bez ugljičnog dioksida. Otopiti 20 g natrijevog hidroksida (NaOH) u peletama u odmjernej tikvici od 1 litre koja sadrži oko 800 ml vruće vode. Kada se otopina ohladi, nadopuniti do 1000 ml s vrućom vodom i dobro pomućkati.

4.4. Standardna otopina natrijevog hidroksida, oko 0,025 mol/l

Mora biti bez ugljičnog dioksida. Razrijediti otopinu natrijevog hidroksida koncentracije 0,5 mol/l (4.3.) 20 puta vrućom vodom i dobro pomućkati. Vrijednost otopine izražava se kao bor (B) (kao u točki 9.).

4.5. Standardna otopina bora (100 µg B/ml)

Otopiti 0,5719 g borne kiseline (H_3BO_3), odvagane s točnošću 0,1 mg, u vodi u odmjernej tikvici od 1000 ml. Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati. Prenijeti u plastičnu bocu i čuvati u hladnjaku.

4.6. D-manitol ($C_6H_{14}O_6$) prah

4.7. Natrijev klorid (NaCl)

5. OPREMA

5.1. pH metar sa staklenom elektrodom

5.2. Magnetska mješalica

5.3. Čaša od 400 ml s teflonskim štapićem

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. PRIPREMA OTOPINE BORA

Prema Metodama 10.1., 10.2. i, ako odgovara 10.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. ISPITIVANJE

Otpipetirati alikvot (a) ekstrakta (6.1.) koji sadrži 2 do 4 mg B i staviti u čašu (5.3.) od 400 ml. Dodati 150 ml vode.

Dodati nekoliko kapi otopine indikatora metil crvenila (4.1.).

U slučaju ekstrakcije Metodom 10.2., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, zakiseliti otopinu dodatkom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.) do promjene boje otopine indikatora, zatim dodati još 0,5 ml klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.).

Nakon dodatka 3 g natrijevog klorida (4.7.) zakuhati da se istjera ugljični dioksid. Pustiti da se ohladi. Staviti čašu na magnetsku mješalicu (5.2.) i u nju staviti elektrode pH metra (5.1) prethodno izbaždarene.

Namjestiti pH na točno 6,3, najprije s otopinom natrijevog hidroksida 0,5 mol/l (4.3.), a zatim s 0,025 mol/l otopinom (4.4.).

Dodati 20 g D-manitola (4.6.), potpuno otopiti i dobro promiješati. Titrirati otopinom natrijevog hidroksida 0,025 mol/l (4.4.) do pH 6,3 (stabilnog najmanje 1 minutu). Neka je X1 traženi volumen.

8. SLIJEPA PROBA

Pripremiti otopinu slijepe probe ponavljajući cijeli postupak od pripreme otopine,

izostavljajući samo gnojivo. Neka je X traženi volumen.

9. OTOPINA NATRIJEVOG HIDROKSIDA (4.4.) IZRAŽENA KAO VRIJEDNOST BORA (B)

Otpipetirati 20 ml standardne otopine (2,0 mg B) (4.5.) u čašu od 400 ml i dodati nekoliko kapi otopine indikatora metilnog crvenila (4.1.). Dodati 3 g natrijevog klorida (4.7.) i otopine klorovodične kiseline (4.2.) do promjene boje otopine indikatora (4.1.).

Dopuniti volumen do približno 150 ml i postupno zagrijati do vrenja kako bi se uklonio ugljični dioksid. Ostaviti da se ohladi. Staviti čašu na magnetsku mješalicu (5.2.) i umetnuti elektrode pH metra (5.1.) prethodno izbaždarene. Namjestiti pH na točno 6.3. najprije s otopinom natrijevog hidroksida 0,5 mol/l, a zatim s otopinom 0,025 mol/l (4.4.).

Dodati 20 g D-manitola (4.6.), potpuno otopiti i dobro promiješati. Titrirati otopinom natrijevog hidroksida 0,025 mol/l (4.4.) do pH 6,3 (stabilnog najmanje 1 minutu). Neka je V_0 traženi volumen.

Pripremiti slijepu probu na isti način, zamjenivši standardnu otopinu s 20 ml vode. Neka je V traženi volumen.

Vrijednost bora (F) u mg/ml standardne otopine NaOH (4.4.) je sljedeća:

$$F \text{ (u mg/ml)} = \frac{2}{V_1 - V_0}$$

1 ml točno 0,025 mol/l otopine natrijevog hidroksida odgovara 0,27025 mg B.

10. PRIKAZ REZULTATA

Postotak bora u gnojivu je:

$$B \text{ (\%)} = \frac{(X_1 - X_0) \times F \times V}{10 \times a \times M}$$

gdje je:

B = (%) postotak bora u gnojivu;

X_1 = volumen otopine natrijevog hidroksida 0,025 mol/l (4.4.), potreban za otopinu za ispitivanje, u ml;

X_0 = volumen otopine natrijevog hidroksida 0,025 mol/l (4.4.), potreban za slijepu probu, u ml;

F = sadržaj bora (B), u otopini natrijevog hidroksida 0,025 mol/l (4.4.), u mg/ml;

V = volumen otopine ekstrakta dobivene prema Metodi 10.1. ili 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u ml;

a = volumen alikvota (7.1.) uzetog iz otopine ekstrakta (6.1.), u ml;

M = masa uzorka za ispitivanje uzeta prema Metodi 10.1. ili 10.2., u gramima.

Metoda 10.6.

ODREĐIVANJE KOBALTA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA GRAVIMETRIJSKOM METODOM S 1-NITROSO-2-NAFTOLOM

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje kobalta u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na ekstrakte uzoraka gnojiva dobivenih Metodom 10.1. ili 10.2., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u kojima se deklarira sadržaj kobalta kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Kobalt III taloži se s 1-nitroso-2-naftolom pri čemu nastaje crveni talog $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \times 2 \text{H}_2\text{O}$. Nakon što se kobalt prisutan u ekstraktu dovede do stanja kobalta III, kobalt se taloži u octeno kiselom mediju otopinom 1-nitroso-2-naftola. Nakon filtracije talog se pere i suši do konstantne mase, a zatim važe kao $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \times 2 \text{H}_2\text{O}$.

4. REAGENSI

4.1. Otopina vodikovog peroksida (H_2O_2 , $d_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$) 30%– tna

4.2. Otopina natrijevog hidroksida, oko 2 mol/l

Otopiti 8 g natrijevog hidroksida u peletama u 100 ml vode.

4.3. Razrijeđena otopina klorovodične kiseline, oko 6 mol/l

Pomiješati jedan volumen klorovodične kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s 1 volumenom vode.

4.4. Octena kiselina (99,7% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) ($d_{20} = 1,05 \text{ g/ml}$)

4.5. Otopina octene kiseline (1:2), oko 6 mol/l

Pomiješati jedan volumen octene kiseline (4.4.) s 2 volumena vode.

4.6. Otopina 1-nitroso-2-naftola u 100 ml octene kiseline (4.4.)

Dodati 100 ml mlake vode. Dobro promućkati. Odmah filtrirati. Dobivena otopina mora se odmah upotrijebiti.

5. OPREMA

5.1. Lončić za filtriranje P 16/ISO 4793, poroziteta 4, volumena 30 ili 50 ml

5.2. Sušionik postavljen na $130 (\pm 2) ^\circ\text{C}$

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. PRIPREMA OTOPINE KOBALTA

Prema Metodi 10.1. ili 10.2., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

Staviti alikvotni dio ekstrakta koji ne sadrži više od 20 mg Co u čašu od 400 ml. Ako je ekstrakt dobiven u skladu s Metodom 10.2., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, zakiseliti ga s 5 kapi klorovodične kiseline (4.3.). Dodati oko 10 ml otopine vodikovog peroksida (4.1.). Pustiti da oksidant djeluje u hladnom stanju 15 minuta, zatim dopuniti do približno 100 ml s vodom. Pokriti čašu satnim staklom. Zagrijati otopinu do vrenja i pustiti da kuha još oko 10 minuta. Ohladiti. Zalužniti otopinu natrijevim hidroksidom (4.2.) kap po kap dok se crni kobaltov hidroksid ne počne taložiti.

7. POSTUPAK

Dodati 10 ml octene kiseline (4.4.) i dopuniti otopinu vodom do približno 200 ml. Zagrijati do vrenja. Koristeći biretu, dodati 20 ml otopine 1-nitroso-2-naftola (4.6.) kap po kap, neprestano miješajući. Završiti jakim miješanjem kako bi talog koagulirao.

Filtrirati kroz prethodno izvagani lončić za filtriranje (5.1.) vodeći računa da se ne začepi. S tim na umu, osigurati da tekućina ostane iznad taloga za vrijeme procesa filtriranja.

Oprati čašu s razrijeđenom octenom kiselinom (4.5.) kako bi se odstranio sav talog, oprati talog na filter lončiću s razrijeđenom octenom kiselinom (4.5.) i zatim tri puta vrućom vodom. Osušiti u sušioniku (5.2.) na $130 (\pm 2) ^\circ\text{C}$ do konstantne mase.

8. PRIKAZ REZULTATA

1 mg $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ taloga odgovara 0,096381 mg Co.
Postotak kobalta (Co) u gnojivu je:

$$\text{Co (\%)} = X \times 0,0096381 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

gdje je:

X = masa taloga, u mg;

V = volumen otopine ekstrakta dobivene prema Metodi 10.1. ili 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u ml;

a = volumen alikvota uzetog iz zadnjeg razrjeđenja, u ml;

D = faktor razrjeđenja ovog alikvota;

M = masa uzorka za ispitivanje, u g.

Metoda 10.7.

ODREĐIVANJE BAKRA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA TITRIMETRIJSKOM METODOM

1. PREDMET

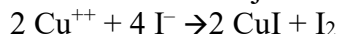
Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje bakra u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

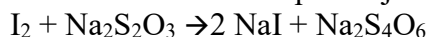
Metoda se primjenjuje na ekstrakte uzoraka gnojiva dobivenih Metodom 10.1. ili 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima se deklarira sadržaj bakra kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Ioni bakra reduciraju se u kiselom mediju s kalijevim jodidom:



Jod otpušten na ovaj način titrira se standardnom otopinom natrijevog tiosulfata u prisutnosti škroba kao indikatora prema jednadžbi:



4. REAGENSI

4.1. Dušična kiselina (HNO_3 , $d_{20} = 1,40$ g/ml)

4.2. Urea [$(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{O}$]

4.3. Otopina amonijevog biflorida (NH_4HF_2) 10% m/V

Otopinu čuvati u plastičnoj posudi.

4.4. Otopina amonijevog hidroksida (1+1)

Pomiješati 1 volumen amonijaka (NH_4OH , $d_{20} = 0,9$ g/ml) s 1 volumenom vode.

4.5. Standardna otopina natrijevog tiosulfata

Otopiti 7,812 g natrijevog tiosulfata pentahidrata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) s vodom u odmjernoj tikvici od 1 litre. Ova otopina mora se pripremiti tako da je 1 ml = 2 mg Cu. Za stabilizaciju, dodati nekoliko kapi kloroforma. Otopina se mora čuvati u staklenoj posudi i zaštititi od direktnog svjetla.

4.6. Kalijev jodid (KI)

4.7. Otopina kalijevog tiocijanata (KSCN) (25% m/V)

Otopinu držati u plastičnoj boci.

4.8. Otopina škroba (oko 0,5%)

Staviti 2,5 g škroba u čašu od 600 ml. Dodati oko 500 ml vode. Kuhati uz miješanje. Ohladiti

do sobne temperature. Otopina ima kratak vijek trajanja. Trajanje se može produžiti dodavanjem oko 10 mg živinog jodida.

5. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

PRIPREMA OTOPINE BAKRA

Prema Metodi 10.1. i 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6. POSTUPAK

6.1. PRIPREMA TITRACIJSKE OTOPINE

Staviti alikvotni dio otopine koji sadrži od 20 do 40 mg Cu u Erlenmeyerovu tikvicu od 500 ml.

Ukloniti suvišak prisutnog kisika kratkotrajnim vrenjem. Dopuniti volumen na oko 100 ml vodom. Dodati 5 ml dušične kiseline (4.1.), zagrijeti do vrenja i pustiti da kuha oko pola minute.

Ukloniti Erlenmeyerovu tikvicu s grijača, dodati oko 3 g uree (4.2.) i ponovno kuhati oko pola minute.

Ukloniti s grijača i dodati 200 ml hladne vode. Kada je potrebno, ohladiti sadržaj Erlenmeyerove tikvice na sobnu temperaturu.

Postupno dodavati otopinu amonijevog hidroksida (4.4.) dok otopina ne postane plava, zatim dodati 1 ml u suvišku.

Dodati 50 ml otopine amonijevog biflorida (4.3.) i promućkati.

Dodati 10 g kalijevog jodida (4.6.) i otopiti.

6.2. TITRACIJA OTOPINE

Staviti Erlenmeyerovu tikvicu na magnetsku mješalicu. Umetnuti magnetski štapić u Erlenmeyerovu tikvicu i podesiti na željenu brzinu.

Pomoću birete, dodavati standardnu otopinu natrijevog tiosulfata (4.5.) dok smeđa boja joda otpuštena iz otopine ne postane manje intenzivna.

Dodati 10 ml otopine škroba (4.8.).

Nastaviti titrirati otopinom natrijevog tiosulfata (4.5.) dok tamno ljubičasta boja potpuno ne nestane.

Dodati 20 ml otopine kalijevog tiocijanata (4.7.) i nastaviti titrirati dok ljubičasto plava boja potpuno nestane.

Zabilježiti volumen utrošene otopine tiosulfata.

7. PRIKAZ REZULTATA

1 ml standardne otopine natrijevog tiosulfata (4.5.) odgovara 2 mg Cu.

Postotak bakra u gnojivu je:

$$Cu (\%) = X \times \frac{V}{a \times M \times 5}$$

gdje je:

X = volumen upotrijebljene otopine natrijevog tiosulfata, u ml;

V = volumen otopine ekstrakta prema Metodama 10.1 i 10.2, u ml;

a = volumen alikvotnog dijela, u ml;

M = masa uzorka za ispitivanje obrađena u skladu s Metodama 10.1. i 10.2., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u g.

Metoda 10.8.
ODREĐIVANJE ŽELJEZA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA ATOMSKOM
APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje željeza u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje za analiziranje gnojiva dobivenih Metodama 10.1. i 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima je deklarirano ukupno i/ili vodotopivo željezo kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Nakon odgovarajuće obrade i razrjeđenja ekstrakta sadržaj željeza određuje se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

4. REAGENSI

4.1. *Otopina klorovodične kiseline, oko 6 mol/l*

Vidjeti Metodu 10.4. (4.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.2. *Otopina klorovodične kiseline, oko 0,5 mol/l*

Vidjeti Metodu 10.4. (4.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.3. Otopina vodikovog peroksida (30% H₂O₂, d₂₀ = 1,11 g/ml) bez mikrohranjiva

4.4. Otopine lantanove soli (10 g La po litri)

Vidjeti Metodu 10.4. (4.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.5. *Standardne otopine željeza*

4.5.1. Osnovna otopina željeza (1000 µg/ml)

U čaši od 500 ml, odvagati 1 g čiste željezne žice s točnošću 0,1 mg, dodati 200 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1.) i 15 ml otopine vodikovog peroksida (4.3.). Zagrijati na grijaćoj ploči dok se željezo potpuno otopi. Kada se ohladi, kvantitativno prelijeti u odmjernu tikvicu od 1000 ml. Dopuniti volumen vodom i dobro promućkati.

4.5.2. Radna otopina željeza (100 µg/ml)

Razrijediti 20 ml osnovne otopine (4.5.1.) u odmjernoj tikvici od 200 ml. Dopuniti volumen otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati.

5. OPREMA

Atomski apsorpcijski spektrometar: vidjeti Metodu 10.4. (5.) Dodatka IV ovog Pravilnika.

Uređaj mora biti opremljen s izvorom zraka karakterističnih za željezo (248,3 nm).

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. EKSTRAKT OTOPINE ŽELJEZA

Vidjeti Metodu 10.1. i/ili 10.2. i, ako odgovara 10.3., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. Priprema otopine za ispitivanje

Vidjeti Metodu 10.4. (6.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Otopina za ispitivanje mora sadržavati 10% (V/V) otopine lantanove soli.

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Prema Metodi 10.4. (7.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Slijepa proba mora sadržavati 10% (V/V) otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Prema Metodi 10.4. (7.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Za optimalno mjerno područje od 0 do 10 µg/ml željeza, otpipetirati 0, 2, 4, 6, 8 i 10 ml radne otopine (4.5.2.) u niz odmjernih tikvica od 100 ml. Ako je potrebno podesiti koncentraciju klorovodične kiseline da bude što bliža koncentraciji u otopini za ispitivanje. U svaku tikvicu dodati 10 ml otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2. Dopuniti volumen otopinom klorovodične kiseline koncentracije 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati. Ove otopine sadrže 0, 2, 4, 6, 8 i 10 µg/ml željeza.

7.3. ODREĐIVANJE

Prema Metodi 10.4. (7.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 248,3 nm.

8. PRIKAZ REZULTATA

Vidjeti Metodu 10.4. (8.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Postotak željeza u gnojivu je:

$$Fe (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times D]}{M \times 10^4}$$

Ako se koristi Metoda 10.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika:

$$Fe (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times 2 D]}{M \times 10^4}$$

gdje je:

Fe = sadržaj željeza u gnojivu, izražena u postotku;

x_s = koncentracija u otopini za ispitivanje (6.2), u µg/ml;

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1.), u µg/ml;

V = volumen ekstrakta dobiven prema Metodi 10.1. ili 10.2., Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u ml;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom u (6.2.);

M = masa uzorka za ispitivanje uzeta prema Metodi 10.1. ili 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđenja D : ako su (a_1) , (a_2) , (a_3) ,... (a_i) i (a) alikvotni dijelovi, a (v_1), (v_2), (v_3)...(v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju tim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D je:

$$D = \frac{v_1}{a_1} \times \frac{v_2}{a_2} \times \frac{v_3}{a_3} \times \dots \times \frac{v_i}{a_i} \times \frac{100}{a}$$

Metoda 10.9.

ODREĐIVANJE MANGANA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA TITRACIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje mangana u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na ekstrakte uzoraka gnojiva dobivenih Metodama 10.1. i 10.2.

Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima se deklarira mangan kako je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Ako su u ekstraktu prisutni kloridni ioni, oni se uklanjaju kuhanjem ekstrakta sa sumpornom kiselinom. Mangan se oksidira natrijevim bizmutatom u dušično kiselom mediju.

Permanganat koji nastaje reducira se suviškom željezovog sulfata. Suvišak se titrira otopinom kalijevog permanganata.

4. REAGENSI

4.1. Koncentrirana sumporna kiselina (H_2SO_4 , $d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$)

4.2. *Sumporna kiselina, oko 9 mol/l, c ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) = 9 mol/l*

Pažljivo promiješati 1 volumen koncentrirane sumporne kiseline (4.1.) s 1 volumenom vode.

4.3. *Dušična kiselina, 6 mol/l*

Promiješati 3 volumena dušične kiseline (HNO_3 , $d_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$) s 4 volumena vode.

4.4. *Dušična kiselina, 0,3 mol/l*

Promiješati 1 volumen dušične kiseline 6 mol/l (4.3.) s 19 volumena vode.

4.5. Natrijev bizmutat (NaBiO_3) (85%)

4.6. Kiselgur

4.7. Ortofosforna kiselina, 15 mol/l (H_3PO_4 , $d_{20} = 1,71 \text{ g/ml}$)

4.8. *Otopina željezovog sulfata, 0,15 mol/l*

Otopiti 41,6 g željezovog sulfata heptahidrata ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$) u odmjernoj tikvici od 1 litre. Dodati 25 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.1.) i 25 ml fosforne kiseline (4.7.). Dopuniti do 1000 ml. Promućkati.

4.9. *Otopina kalijevog permanganata, 0,020 mol/l*

Odvagati 3,160 g kalijevog permanganata (KMnO_4) s točnošću 0,1 mg. Otopiti i dopuniti vodom do 1000 ml.

4.10. Otopina srebrovog nitrata, 0,1 mol/l

Otopiti 1,7 g srebrovog nitrata (AgNO_3) u vodi i dopuniti do 100 ml.

5. OPREMA

5.1. Lončić za filtraciju P16/ISO 4793, poroziteta 4, volumena 50 ml, postavljen na bocu za filtraciju od 500 ml.

5.2. Magnetska mješalica

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. EKSTRAKT OTOPINE MANGANA

Vidjeti Metode 10.1. i 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Ako nije poznato da li su prisutni kloridni ioni provesti ispitivanje na otopini s jednom kapi otopine srebrovog nitrata (4.10.).

6.2. U ODSUTNOSTI KLORIDNIH IONA

Staviti alikvotni dio ekstrakta koji sadrži 10 do 20 mg mangana u visoku čašu od 400 ml.

Podesiti volumen na oko 25 ml bilo uparavanjem bilo dodavanjem vode. Dodati 2 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.1.).

6.3. AKO SU PRISUTNI KLORIDNI IONI, NEOPHODNO IH JE UKLONITI NA SLJEDEĆI NAČIN

Staviti alikvotni dio ekstrakta koji sadrži od 10 do 20 mg mangana u visoku čašu od 400 ml.

Dodati 5 ml sumporne kiseline 9 mol/l (4.2.) U digestoru, zagrijati do vrenja na grijaćoj ploči i kuhati dok se ne uklone bijele pare. Nastaviti dok se volumen ne smanji na oko 2 ml (tanki film sirupaste tekućine na dnu čaše). Pustiti da se ohladi do sobne temperature.

Pažljivo dodati 25 ml vode i još jednom provjeriti prisutnost klorida s jednom kapi otopine srebrovog nitrata (4.10.). Ako još uvijek ima klorida, ponovite postupak nakon dodavanja 5 ml sumporne kiseline 9 mol/l (4.2.).

7. POSTUPAK

Dodati 25 ml dušične kiseline 6 mol/l (4.3.) i 2,5 g natrijevog bizmutata (4.5.) u čašu od 400 ml koja sadrži otopinu za ispitivanje. Snažno miješati tri minute na magnetskoj miješalici (5.2.).

Dodati 50 ml dušične kiseline 0,3 mol/l (4.4.) i ponovno promiješati. Filtrirati na vakuumu kroz lončić (5.1.), čije je dno pokriveno s kiselgurom (4.6.). Oprati lončić nekoliko puta dušičnom kiselinom 0,3 mol/l (4.4.), dok se ne dobije bezbojni filtrat.

Prenijeti filtrat i otopinu za ispiranje u čašu od 500 ml. Promućkati i dodati 25 ml otopine željezovog sulfata 0,15 mol/l (4.8.). Ako filtrat postane žut nakon dodatka željezovog sulfata, dodati 3 ml ortofosfatne kiseline 15 mol/l (4.7.).

Koristeći biretu, titirati višak željezovog sulfata otopinom kalijevog permanganata 0,02 mol/l (4.9.) dok mješavina ne postane ružičasta i boja ostane stabilna jednu minutu. Provesti slijepu probu pod istim uvjetima, izostavljajući uzorak za ispitivanje.

Napomena

Oksidirana otopina ne smije doći u kontakt s gumom.

8. PRIKAZ REZULTATA

1 ml otopine kalijevog permanganata 0,02 mol/l odgovara 1,099 mg mangana (Mn).

Postotak mangana u gnojivu je:

$$Mn (\%) = (x_b - x_s) \times 0,1099 \times \frac{V}{a \times M}$$

gdje je:

x_b = volumen permanganata upotrijebljenog za slijepu probu, u ml;

x_s = volumen permanganata upotrijebljen za uzorak za ispitivanje, u ml;

V = volumen otopine ekstrakta u skladu s Metodom 10.1. i 10.2., u ml;

a = volumen alikvotnog dijela uzetog iz ekstrakta, u ml;

M = masa uzorka za ispitivanje, u g.

Metoda 10.10.

ODREĐIVANJE MOLIBDENA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA GRAVIMETRIJSKOM METODOM S 8-HIDROKSIKINOLINOM

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje molibdena u ekstraktima gnojiva.

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na ekstrakte uzoraka gnojiva dobivenih Metodama 10.1. i 10.2.

Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika u kojima je deklariran molibden kao što je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Sadržaj molibdena određuje se taloženjem kao molibdenil oksinat pod posebnim uvjetima.

4. REAGENSI

4.1. Otopina sumporne kiseline, približno 1 mol/l

Pažljivo uliti 55 ml sumporne kiseline (H_2SO_4 , $d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) u odmjernu tikvicu od 1 litre koja sadrži 800 ml vode. Promućkati. Nakon hlađenja, dopuniti do jedne litre. Promućkati.

4.2. Razrijeđena otopina amonijaka (1:3)

Pomiješati 1 volumen koncentrirane otopine amonijaka (NH_4OH , $d_{20} = 0,9 \text{ g/ml}$) s 3 volumena vode.

4.3. Razrijeđena otopina octene kiseline (1:3)

Pomiješati 1 volumen koncentrirane octene kiseline (99,7% CH_3COOH , $d_{20} = 1,049 \text{ g/ml}$) s 3 volumena vode.

4.4. Otopina dinatrijeve soli etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA)

Otopiti 5 g Na_2EDTA u vodi u odmjernoj tikvici od 100 ml. Dopuniti do oznake i promućkati.

4.5. Pufer otopina

U odmjernoj tikvici od 100 ml otopiti 15 ml koncentrirane octene kiseline i 30 g amonijevog acetata u vodi. Dopuniti do 100 ml.

4.6. Otopina 7-hidroksikinolina (oksina)

U odmjernoj tikvici od 100 ml otopiti 3 g 8-hidroksikinolina u 5 ml koncentrirane octene kiseline. Dodati 80 ml vode i kap po kap otopine amonijaka (4.2.), dok se otopina ne zamuti, a zatim dodati octenu kiselinu (4.3.) dok otopina ponovno ne postane bistra. Dopuniti vodom do 100 ml.

5. OPREMA

5.1. Lončić za filtriranje P 16 / ISO 4 793, poroziteta 4, volumena 30 ml

5.2. pH metar sa staklenom elektrodom

5.3. Sušionik 130 do 135 °C

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. PRIPREMA OTOPINE MOLIBDENA

Vidjeti Metodu 10.1. i 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Staviti alikvotani dio koji sadrži 25 do 100 mg Mo u čašu od 250 ml. Dopuniti volumen do 50 ml vodom.

Podesiti pH otopine na 5 uz dodatak otopine sumporne kiseline (4.1.) kap po kap. Dodati 15 ml otopine EDTA (4.4.), a zatim 5 ml pufer otopine (4.5.). Dopuniti vodom do oko 80 ml.

7.2. DOBIVANJE I ISPIRANJE TALOGA

Dobivanje taloga

Lagano zagrijati otopinu. Uz stalno miješanje, dodati otopinu oksina (4.6.). Nastaviti taloženje sve dok se nastajanje taloga više ne primjećuje. Dodati još reagensa dok otopina supernatanta ne postane lagano žuta. Količina od 20 ml trebala bi biti dovoljna. Nastaviti lagano zagrijavati talog dvije ili tri minute.

Filtriranje i ispiranje

Filtrirati kroz lončić za filtraciju (5.1.). Isprati talog nekoliko puta s 20 ml vruće vode. Voda za ispiranje treba postupno postati bezbojna pokazujući da oksin više nije prisutan.

7.3. VAGANJE TALOGA

Osušiti talog na 130 do 135 °C do konstantne mase (najmanje jedan sat).

Pustiti da se ohladi u eksikatoru, a zatim odvagati.

8. PRIKAZ REZULTATA

1 mg molibdenil oksinata $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, odgovara 0,2305 mg Mo.

Postotak molibdena u gnojivu je:

$$Mo (\%) = X \times 0,02305 \frac{V \times D}{a \times M}$$

gdje je:

X = masa taloga molibdenil oksinata, u mg;

V = volumen otopine ekstrakta u skladu s Metodama 10.1 i 10.2, Dodatka IV ovog Pravilnika, u ml;

a = volumen alikvota uzetog iz zadnjeg razrjeđenja, u ml;

D = faktor razrjeđenja alikvota;

M = masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

Metoda 10.11.

ODREĐIVANJE CINKA U EKSTRAKTIMA GNOJIVA ATOMSKOM APSORPCIJSKOM SPEKTROMETRIJOM

1. PREDMET

Ova Metoda utvrđuje postupak za određivanje cinka u ekstraktima gnojiva

2. PODRUČJE PRIMJENE

Metoda se primjenjuje na ekstrakte uzoraka gnojiva dobivenih Metodama 10.1. i 10.2.

Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u kojima se deklarira cink, kao što je određeno u Dodatku I. Tablicama E. ovoga Pravilnika.

3. NAČELO

Nakon odgovarajuće obrade i razrjeđenja ekstrakta sadržaj cinka određuje se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

4. REAGENSI

4.1. *Otopina klorovodične kiseline, oko 6 mol/l*

Vidjeti Metodu 10.4. (4.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.2. *Otopina klorovodične kiseline, oko 0,5 mol/l*

Vidjeti Metodu 10.4. (4.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.3. *Otopine lantanovih soli (10 g La po litri)*

Vidjeti Metodu 10.4. (4.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

4.4. *Standardne otopine cinka*

4.4.1. Osnovna otopina cinka (1000 µg/ml)

U odmjernoj tikvici od 1000 ml otopiti 1 g cinka u prahu ili pločicama izvaganog s točnošću 0,1 mg u 25 ml klorovodične kiseline 6 mol/l (4.1.). Kada se potpuno otopi, dopuniti volumen vodom i dobro promućkati.

4.4.2. Radna otopina cinka (100 µg/ml)

U odmjernoj tikvici od 200 ml razrijediti 20 ml osnovne otopine (4.4.1.) u otopini klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.). Dopuniti volumen otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l i dobro promućkati.

5. OPREMA

Atomski apsorpcijski spektrometar.

Vidjeti Metodu 10.4. (5.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Instrument mora biti opremljen s izvorom zračenja karakterističnim za cink (213,8 nm). Spektrometar mora imati pozadinsku

korekciju.

6. PRIPREMA OTOPINE ZA ANALIZU

6.1. EKSTRAKT OTOPINE CINKA

Vidjeti Metode 10.1. i/ili 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

6.2. PRIPREMA OTOPINE ZA ISPITIVANJE

Vidjeti Metodu 10.4. (6.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Otopina za ispitivanje mora sadržavati 10% V/V otopine lantanove soli (4.3.).

7. POSTUPAK

7.1. PRIPREMA SLIJEPE PROBE

Vidjeti Metodu 10.4. (7.1.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Otopina slijepe probe mora sadržavati 10% V/V otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2.

7.2. PRIPREMA STANDARDNIH OTOPINA

Prema Metodi 10.4. (7.2.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Za optimalno područje od 0 do 5 µg/ml cinka, staviti 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 ml radne otopine (4.4.2.) u niz odmjernih tikvica od 100 ml. Ako je potrebno, podesiti koncentraciju klorovodične kiseline da bude što bliža koncentraciji u otopini za ispitivanje. U svaku tikvicu dodati 10 ml otopine lantanove soli upotrijebljene u 6.2. Dopuniti do 100 ml otopinom klorovodične kiseline 0,5 mol/l (4.2.) i dobro promućkati.

Ove otopine sadrže 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 µg/ml cinka.

7.3. ODREĐIVANJE

Vidjeti Metodu 10.4. (7.3.) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika. Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 213,8 nm.

8. PRIKAZ REZULTATA

Vidjeti Metodu 10.4. (8) Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika.

Postotak cinka u gnojivu je:

$$Z_n (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times D]}{M \times 10^4}$$

Ako se koristi Metoda 10.3. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika:

$$Z_n (\%) = \frac{[(x_s - x_b) \times V \times 2 D]}{M \times 10^4}$$

gdje je:

Z_n = sadržaj cinka u gnojivu, izražen u postotku;

x_s = koncentracija u otopini za ispitivanje (6.2), u µg/ml;

x_b = koncentracija u slijepoj probi (7.1), u µg/ml;

V = volumen ekstrakta dobivenog prema Metodi 10.1. ili 10.2., u ml;

D = faktor koji odgovara razrjeđenju provedenom u (6.2.);

M = masa uzorka za ispitivanje uzeta prema Metodi 10.1. ili 10.2. Dodatka IV. B. ovoga Pravilnika, u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđenja D :

ako su (a_1), (a_2), (a_3),...(a_i) i (a) alikvotni dijelovi, a (v_1), (v_2), (v_3)... (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju tim razrjeđenjima, faktor razrjeđenja D je:

$$D=\frac{v1}{a1}\times\frac{v2}{a2}\times\frac{v3}{a3}\times\times\times\times\frac{vi}{ai}\times\frac{100}{a}$$