

32003R2003

21.11.2003.

SLUŽBENI LIST EUROPSKE UNIJE

L 304/1

UREDBA (EZ) br. 2003/2003 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA**od 13. listopada 2003.****o gnojivima****(Tekst značajan za EGP)**

EUROPSKI PARLAMENT I VIJEĆE EUROPSKE UNIJE,

uzimajući u obzir Ugovor o osnivanju Europske zajednice, a posebno njegov članak 95.,

uzimajući u obzir prijedlog Komisije ⁽¹⁾,uzimajući u obzir mišljenje Europskoga gospodarskog i socijalnog odbora ⁽²⁾,djelujući u skladu s postupkom predviđenim u članku 251. Ugovora ⁽³⁾,

budući da:

- (1) Direktiva Vijeća 76/116/EEZ od 18. prosinca 1975. o usklađivanju zakonodavstava država članica u odnosu na gnojiva ⁽⁴⁾, Direktiva Vijeća 80/876/EEZ od 15. srpnja 1980. o usklađivanju zakonodavstava država članica u odnosu na jednostavna amonijsko nitrarna gnojiva s visokim udjelom dušika ⁽⁵⁾, Direktiva Vijeća 87/94/EEZ od 8. prosinca 1986. o usklađivanju zakonodavstava država članica u odnosu na postupke kontrole karakteristika, ograničenja i otpornosti na detonaciju amonijsko nitrarnih gnojiva s visokim udjelom dušika ⁽⁶⁾ i Direktiva Komisije 77/535/EEZ od 22. lipnja 1977. o usklađivanju zakonodavstava država članica u odnosu na metode uzorkovanja i analize gnojiva ⁽⁷⁾ su znatno izmijenjene nekoliko puta. U skladu s komunikacijom Komisije Europskom parlamentu i Vijeću „Jednostavnije zakonodavstvo za unutarnje tržište” (SLIM) i Planom djelovanja

za jedinstveno tržište, ove Direktive trebaju se radi jasnoće ukinuti i zamijeniti jedinstvenim pravnim instrumentom.

- (2) Zakonodavstvo Zajednice o gnojivima je svojim sadržajem vrlo tehničko. Stoga je Uredba najprikladniji pravni instrument jer izravno odgovara preciznim zahtjevima proizvođača koji se moraju primijeniti istodobno i na isti način u cijeloj Zajednici.

- (3) U svakoj državi članici gnojiva moraju pokazati određene tehničke karakteristike utvrđene obveznim odredbama. Te odredbe, koje se pobliže odnose na sastav i definiciju tipa gnojiva, na oznake tih tipova, njihovu identifikaciju i njihovo pakiranje, razlikuju se od jedne države članice do druge. Svojim nepodudaranjem one ograničavaju trgovinu unutar Zajednice i stoga se trebaju uskladiti.

- (4) Države članice cilj predloženog djelovanja, odnosno osiguravanje unutarnjeg tržišta gnojiva, ne mogu dostatno ostvariti ako ne postoje zajednički tehnički kriteriji, pa se stoga taj cilj može, zbog opsega djelovanja, bolje postići na razini Zajednice. Zajednica može donijeti mjere u skladu s načelom supsidijarnosti, kao što je utvrđeno u članku 5. Ugovora. U skladu s načelom proporcionalnosti, kao što je utvrđeno u tom članku, ova Uredba ne prelazi ono što je potrebno za ostvarivanje ovog cilja.

- (5) Nužno je na razini Zajednice utvrditi oznake, definicije i sastav određenih gnojiva (EZ gnojiva).

- (6) Također se trebaju odrediti pravila Zajednice o identifikaciji, sljedivosti i označavanju EZ gnojiva te o zatvaranju pakiranja.

- (7) Treba se utvrditi postupak na razini Zajednice koji će se provoditi u slučajevima kad država članica bude smatrala nužnim ograničiti stavljanje EZ gnojiva na tržište.

⁽¹⁾ SL C 51 E, 26.2.2002., str. 1., i SL C 227 E, 24.9.2002., str. 503.

⁽²⁾ SL C 80, 3.4.2002., str. 6.

⁽³⁾ Mišljenje Europskog parlamenta od 10. travnja 2002., (SL C 127 E, 29.5.2002., str. 160.), Zajedničko stajalište Vijeća od 14. travnja 2003., (SL C 153 E, 1.7.2003., str. 56.) i Odluka Europskog parlamenta od 2. rujna 2003. (još nije objavljena u Službenom listu).

⁽⁴⁾ SL L 24, 30.1.1976., str. 21. Direktiva kako je zadnje izmijenjena Direktivom 98/97/EZ Europskog parlamenta i Vijeća (SL L 18, 23.1.1999., str. 60.).

⁽⁵⁾ SL L 250, 23.9.1980., str. 7. Direktiva kako je izmijenjena Direktivom 97/63/EZ Europskog parlamenta i Vijeća (SL L 335, 6.12.1997., str. 15.).

⁽⁶⁾ SL L 38, 7.2.1987., str. 1. Direktiva kako je izmijenjena Direktivom 88/126/EEZ (SL L 63, 9.3.1988., str. 12.).

⁽⁷⁾ SL L 213, 22.8.1977., str. 1. Direktiva kako je zadnje izmijenjena Direktivom 95/8/EZ (SL L 86, 20.4.1995., str. 41.).

- (8) Za proizvodnju gnojiva vrijede različiti stupnjevi odstupanja radi proizvodne tehnologije ili osnovnih materijala. Uzorkovanje i analitički postupci također mogu odstupati. Zbog toga je nužno odobriti dozvoljena odstupanja od deklariranih udjela hranjivih tvari. U interesu korisnika u poljoprivredi, preporučuje se održavati ta odstupanja unutar uskih granica.
- (9) Službene kontrole usklađenosti EZ gnojiva sa zahtjevima ove Uredbe u vezi s kvalitetom i sastavom moraju se provoditi u laboratorijima koji su odobreni od država članica i prijavljeni Komisiji.
- (10) Amonijev nitrat je osnovni sastojak mnogih različitih proizvoda, od kojih se neki koriste kao umjetna gnojiva, a drugi kao eksplozivi. Nužno je, uzevši u obzir posebnu prirodu amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika i posljedične zahtjeve vezane uz javnu sigurnost, zdravlje i zaštitu radnika, odrediti daljnja pravila Zajednice za EZ gnojiva ovog tipa.
- (11) Neki od ovih proizvoda mogu biti opasni i u određenim okolnostima mogu se koristiti u svrhu koja im prvotno nije bila namijenjena. To može jako ugroziti sigurnost osoba i imovine. Zbog toga se proizvođači moraju obvezati da će poduzeti potrebne korake da do takvog korištenja ne dođe, a posebno da će osigurati sljedivost takvih gnojiva.
- (12) U interesu javne sigurnosti, posebno je važno na razini Zajednice odrediti karakteristike i svojstva po kojima se EZ amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika razlikuju od ostalih vrsta amonijskog nitrata koja se koriste u proizvodnji eksploziva.
- (13) EZ amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika moraju odgovarati određenim karakteristikama kako bi se osiguralo da su bezopasna. Proizvođači moraju osigurati da su sva amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika prošla ispitivanje otpornosti na detonaciju prije nego se ta gnojiva stave na tržište.
- (14) Nužno je utvrditi pravila metoda zatvorenih termalnih ciklusa, čak i ako te metode neće nužno oponašati sve uvjete koji nastaju tijekom prijevoza i skladištenja.
- (15) Gnojiva mogu biti zagađena tvarima koje predstavljaju potencijalni rizik za zdravlje ljudi i životinja i za okoliš. Osim mišljenja Znanstvenog odbora za toksičnost, ekotoksičnost i okoliš (SCTEE), Komisija namjerava raspraviti o problemu nenamjernog udjela kadmija u mineralnim gnojivima i, gdje je primjereno, sastaviti

prijedlog za Uredbu, koji namjerava predstaviti Europskom parlamentu i Vijeću. Gdje je primjereno, slična ocjena bit će podnesena i za druge zagađivače.

- (16) Primjereno je utvrditi postupak, koji će poštovati svi proizvođači ili njihovi predstavnici koji žele uključiti novi tip gnojiva u Prilog I. radi korištenja oznake „EZ gnojivo”.
- (17) Mjere nužne za provedbu ove Uredbe trebaju se donijeti u skladu s Odlukom Vijeća 1999/468/EZ od 28. lipnja 1999. kojom se utvrđuju postupci za izvršavanje provedbenih ovlasti danih Komisiji ⁽¹⁾.
- (18) Države članice trebaju odrediti kazne koje se odnose na kršenja odredaba ove Uredbe. One mogu predviđati da proizvođač koji krši članak 27. bude novčano kažnjen iznosom deset puta većim od tržišne vrijednosti pošiljke koja ne odgovara uvjetima.
- (19) Direktive 76/116/EEZ, 77/535/EEZ, 80/876/EEZ i 87/94/EEZ trebaju se staviti izvan snage,

DONIJELI SU OVU UREDBU:

GLAVA I.

OPĆE ODREDBE

POGLAVLJE I.

Područje primjene i definicije

Članak 1.

Područje primjene

Ova Uredba primjenjuje se na proizvode koji se stavljaju na tržište kao gnojiva, označena s „EZ gnojivo”.

Članak 2.

Definicije

U smislu ove Uredbe primjenjuju se sljedeće definicije:

- (a) „Gnojivo” znači materijal čija je glavna funkcija biljkama pružiti hranjive tvari.
- (b) „Primarne hranjive tvari” znači samo elementi dušik, fosfor i kalij.
- (c) „Sekundarne hranjive tvari” znači elementi kalcij, magnezij, natrij i sumpor.
- (d) „Mikro-hranjive tvari” znači elementi bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink, koji su nužni za rast biljaka u količinama koje su male u usporedbi s onima koje dolaze od primarnih i sekundarnih hranjivih tvari.

⁽¹⁾ SL L 184, 17.7.1999., str. 23.

- (e) „Anorgansko gnojivo” znači gnojivo u kojem se deklarirane hranjive tvari u obliku minerala dobivaju ekstrakcijom i fizikalnim i/ili kemijskim industrijskim postupcima. Po dogovoru se među anorganska gnojiva mogu uvrstiti kalcijev cijanamid, urea i njihovi kondenzirani i pridruženi proizvodi i gnojiva koja sadrže kelirane ili kompleksne mikro-hranjive tvari.
- (f) „Kelirane mikro-hranjive tvari” znači mikro-hranjive tvari koje sadrže jednu od organskih molekula navedenih u odjeljku E.3.1. Priloga I.
- (g) „Kompleksne mikro-hranjive tvari” znači mikro-hranjive tvari koje sadrže jednu od organskih molekula navedenih u odjeljku E.3.2. Priloga I.
- (h) „Tip gnojiva” znači gnojiva s oznakom uobičajenog tipa, kako je navedeno u Prilogu I.
- (i) „Jednostavno gnojivo” znači dušično, fosfatno ili kalijevo gnojivo s navedenim udjelom samo jedne primarne hranjive tvari.
- (j) „Složeno gnojivo” znači gnojivo s navedenim udjelom najmanje dvije primarne hranjive tvari, a dobiva se kemijskim putem ili miješanjem, ili kombinacijom toga dvoga.
- (k) „Kompleksno gnojivo” znači složeno gnojivo, koje se dobiva kemijskom reakcijom, otapanjem, ili kad je u krutom stanju granulacijom, s navedenim udjelom najmanje dvije primarne hranjive tvari. U krutom stanju svaka granula sadrži sve hranjive tvari u njihovom deklariranom sastavu.
- (l) „Miješano gnojivo” znači gnojivo koje se dobiva suhim miješanjem nekoliko gnojiva, bez kemijske reakcije.
- (m) „Lisno gnojivo” znači gnojivo koje je pogodno za primjenu na i unos hranjivih tvari preko lišća usjeva.
- (n) „Tekuće gnojivo” znači gnojivo u obliku suspenzije ili otopine.
- (o) „Otopina gnojiva” znači gnojivo u tekućem obliku koje nema krute čestice.
- (p) „Gnojivo u suspenziji” znači dvofazno gnojivo gdje su krute čestice suspendirane u tekućoj fazi.
- (q) „Deklaracija” znači izjava o količini hranjivih tvari, uključujući njihove oblike i topljivost, zajamčenih unutar specificiranih odstupanja.
- (r) „Deklarirani udio” znači udio elementa ili njegovog oksida koji se, u skladu sa zakonodavstvom Zajednice, nalazi na etiketi EZ gnojiva ili na relevantnom pratećem dokumentu.
- (s) „Dozvoljeno odstupanje” znači dopušteni otklon izmjerene vrijednosti udjela hranjivih tvari od njihove deklarirane vrijednosti.
- (t) „Europska norma” znači CEN (Europski odbor za normizaciju) norme, koje su službeno priznate od Zajednice i čija referencija je objavljena u *Službenom listu Europskih zajednica*.
- (u) „Ambalaža” znači spremnik koji se može zapečatiti, koji se koristi za držanje, zaštitu, rukovanje i distribuciju gnojiva i ne smije sadržavati više od 1 000 kg.
- (v) „Rasuto stanje” znači gnojiva koja nisu pakirana kako je propisano ovom Uredbom.
- (w) „Stavljanje na tržište” znači dobava gnojiva, ili s povratom plaćanja ili besplatno, ili skladištenje u svrhu zaliha. Uvoz gnojiva na carinsko područje Europske zajednice smatra se stavljanjem na tržište.
- (x) „Proizvođač” znači fizička ili pravna osoba koja je odgovorna za stavljanje gnojiva na tržište; posebice, proizvođač, uvoznik, pakiratelj koji radi za vlastiti račun, ili bilo koja osoba koja mijenja karakteristike gnojiva, smatrat će se proizvođačem. Ipak, distributer koji ne promijeni karakteristike gnojiva, neće se smatrati proizvođačem.

POGLAVLJE II.

Stavljanje na tržište

Članak 3.

EZ gnojivo

Gnojivo koje pripada tipu gnojiva navedenih u Prilogu I. i sukladno je uvjetima donesenim ovom Uredbom, može se označiti kao „EZ gnojivo”.

Oznaka „EZ gnojivo” ne koristi se za gnojivo koje nije u skladu s ovom Uredbom.

Članak 4.

Poslovni nastan u Zajednici

Proizvođač ima poslovni nastan u Zajednici i odgovoran je za usklađenost „EZ gnojiva” s odredbama ove Uredbe.

Članak 5.

Slobodno prometovanje

1. Ne dovodeći u pitanje članak 15. i ostalo zakonodavstvo Zajednice, države članice neće, na temelju sastava, identifikacije, označavanja i pakiranja, i ostalih odredaba sadržanih u ovoj Uredbi, zabraniti, ograničiti ili spriječiti stavljanje na tržište gnojiva označenih kao „EZ gnojiva” koja su u skladu s odredbama ove Uredbe.

2. Gnojiva koja su označena kao „EZ gnojiva” sukladno ovoj Uredbi slobodno prometuju unutar Zajednice.

Članak 6.

Obvezne izjave

1. U svrhu ispunjavanja zahtjeva iz članka 9., države članice mogu propisati da se oznake udjela dušika, fosfora i kalija u gnojivima stavljenim na tržište izraze na sljedeći način:

- (a) dušik samo u elementarnom obliku (N); ili
- (b) fosfor i kalij samo u elementarnom obliku (P, K); ili
- (c) fosfor i kalij samo u obliku oksida (P_2O_5 , K_2O); ili
- (d) fosfor i kalij i u elementarnom obliku i u obliku oksida, istodobno.

Gdje je odlučeno da se udjeli fosfora i kalija izraze u obliku elemenata, sva upućivanja na oblik oksida u dodacima iščitavaju se kao da je u elementarnom obliku, a brojčane vrijednosti pretvaraju se uz korištenje sljedećih faktora:

- (a) fosfor (P) = fosfor pentoksid (P_2O_5) $\times$ 0,436;
- (b) kalij (K) = kalijev oksid (K_2O) $\times$ 0,830.

2. Države članice mogu odrediti da se udio kalcija, magnezija, natrija i sumpora u sekundarnim hranjivim tvarima gnojiva i, gdje su ispunjeni uvjeti članka 17., primarnih hranjivih tvari gnojiva stavljenih na njihovo tržište izražava na sljedeći način:

- (a) u obliku oksida (CaO, MgO, Na_2O , SO_3); ili
- (b) u elementarnom obliku (Ca, Mg, Na, S); ili
- (c) u oba oblika.

Za pretvaranje udjela kalcijevog oksida, magnezijevog oksida, natrijevog oksida i sumporovog trioksida u udio kalcija, magnezija, natrija i sumpora koriste se sljedeći faktori:

- (a) kalcij (Ca) = kalcijev oksid (CaO) $\times$ 0,715;
- (b) magnezij (Mg) = magnezijev oksid (MgO) $\times$ 0,603;
- (c) natrij (Na) = natrijev oksid (Na_2O) $\times$ 0,742;
- (d) sumpor (S) = sumporov trioksid (SO_3) $\times$ 0,400.

Za izračunani udio oksida ili elementa, navedena brojka zaokružuje se na najbliže decimalno mjesto.

3. Države članice ne sprečavaju stavljanje „EZ gnojiva” označenog u oba oblika spomenuta u stavcima 1. i 2. na tržište.

4. Udio bora, kobalta, bakra, željeza, mangana, molibdena i cinka u jednoj ili više mikro-hranjivih tvari u „EZ gnojivima”

koja pripadaju tipu gnojiva navedenih u odjeljcima A, B, C i D Priloga I. iskazuje se kad su ispunjeni sljedeći uvjeti:

- (a) mikro-hranjive tvari dodane su najmanje u minimalnim količinama, određenima u odjeljku E.2.2. i E.2.3. Priloga I;
- (b) EZ gnojivo i dalje zadovoljava uvjete odjeljaka A, B, C i D Priloga I;

5. Gdje su mikro-hranjive tvari normalni sastojci sirovina namijenjenih za opskrbu primarnih (N, P, K) i sekundarnih (Ca, Mg, Na, S) hranjivih tvari, mogu se iskazati, pod uvjetom da su te mikro-hranjive tvari prisutne najmanje u minimalnoj količini određenoj u odjeljcima E.2.2. i E.2.3. Priloga I.

6. Udio mikro-hranjivih tvari iskazuje se na sljedeći način:

- (a) za gnojiva koja pripadaju tipu gnojiva navedenima u odjeljku E.1. Priloga I., u skladu s zahtjevima postavljenima u stupcu 6. ovog odjeljka;
- (b) za mješavinu gnojiva iz (a), a koja sadrže najmanje dvije različite mikro-hranjive tvari i udovoljavaju uvjetima odjeljka E.2.1. Priloga I. i za gnojiva koja pripadaju tipu gnojiva navedenima u odjeljcima A, B, C i D Priloga I., označujući:

- i. ukupni udio, izražen kao maseni postotak gnojiva,
- ii. udio topljiv u vodi, izražen kao maseni postotak, gdje je topljivi dio najmanje polovica ukupnog udjela.

Gdje je mikro-hranjiva tvar potpuno topljiva u vodi, deklarira se samo sadržaj topljiv u vodi.

Gdje je mikro-hranjiva tvar kemijski povezana s organskom molekulom, udio mikro-hranjive tvari prisutan u gnojivu deklarira se odmah, nakon udjela topljivog u vodi kao maseni postotak proizvoda, uz jedan od izraza „kelirano s” ili „kompleksirano s”, s imenom organske molekule, kako je određeno u odjeljku E.3. Priloga I. Ime organske molekule može se zamijeniti njezinim inicijalima.

Članak 7.

Identifikacija

1. Proizvođač dostavlja EZ gnojiva s identifikacijskim oznakama navedenima u članku 9.

2. Ako su gnojiva zapakirana, te identifikacijske oznake pojavljuju se na ambalaži ili priloženim etiketama. Ako su gnojiva u rasutom stanju, te oznake pojavljuju se na pratećim dokumentima.

Članak 8.**Sljedivost**

Ne dovodeći u pitanje članak 26. stavak 3., kako bi osigurao sljedivost EZ gnojiva, proizvođač mora čuvati podatke o podrijetlu gnojiva. Ti podaci su dostupni u svrhu inspekcije država članica tako dugo dok su zalihe gnojiva na tržištu i u daljnjem razdoblju od 2 godine nakon što proizvođač prestane sa stavljanjem istog na tržište.

Članak 9.**Oznake**

1. Ne dovodeći u pitanje ostala pravila Zajednice, ambalaža, etikete i prateći dokumenti iz članka 7. nose sljedeće oznake:

(a) Obvezna identifikacija

- Riječi „EZ GNOJIVO” napisane velikim slovima,
- Gdje postoji, oznaka tipa gnojiva kako je određeno u Prilogu I.,
- Za miješana gnojiva, oznaka „miješano” nakon oznake tipa,
- Dodatne oznake određene u člancima 19., 21. ili 23.,
- Hranjive tvari moraju biti označene i riječima i odgovarajućim kemijskim simbolima, npr. dušik (N), fosfor (P), fosfor pentoksid (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), sumporni trioksid (SO_3), bor (B), bakar (Cu), kobalt (Co), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), cink (Zn),
- Ako gnojivo sadrži mikro-hranjive tvari od kojih su sve ili dio kemijski povezane s organskom molekulom, ime mikro-hranjive tvari mora se označiti jednim od sljedećih označnih podataka:
 - i. „kelirano s ...” (ime kelirajućeg agensa ili kratica, kako je određeno u odjeljku E.3.1. Priloga I.);
 - ii. „kompleksiran s ...” (ime kompleksirajućeg agensa, kako je određeno u odjeljku E.3.2. Priloga I.),
- Mikro-hranjive tvari koje se nalaze u gnojivu, navedene abecednim redom svojih kemijskih simbola: B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn,
- Za proizvode navedene u odjeljcima E.1. i E.2. Priloga I., točno određene upute za uporabu,

- Količine tekućih gnojiva, izražene masom. Izražavanje količine tekućih gnojiva volumenom ili masom po volumenu (kilogrami po hektolitru ili grami po litri) je neobvezno;
- Neto ili bruto masa i, neobvezno, volumen za tekuća gnojiva. Ako se daje bruto masa, pokraj nje mora biti označena i tara masa,
- Ime ili trgovačko ime i adresa proizvođača.

(b) Neobvezna identifikacija

- Kako je navedeno u Prilogu I.,
- Upute za skladištenje i rukovanje, i za gnojiva koja nisu nabrojena u Prilogu I., odjeljcima E.1. i E.2., točno određene upute za uporabu gnojiva,
- Navodi omjera količina i uvjeta korištenja koji odgovaraju tlu i uvjeta prinosa za vrijeme korištenja gnojiva
- Oznaka proizvođača i trgovački opis proizvoda.

Navodi iz (b) ne smiju proturječiti onima iz (a) i moraju od njih biti jasno odvojeni.

2. Sve oznake iz stavka 1. moraju se jasno odvojiti od bilo koje druge informacije na ambalaži, etiketama i pratećim dokumentima.

3. Tekuća gnojiva mogu se stavljati na tržište jedino ako proizvođač omogući odgovarajuće prateće upute koje posebno pokrivaju temperaturu skladištenja i sprečavanje nezgoda tijekom skladištenja.

4. Detaljna pravila za primjenu ovog članka donose se prema postupku iz članka 32. stavka 2.

Članak 10.**Stavljanje etiketa**

1. Etikete ili oznake tiskane na ambalaži koje daju određene podatke prema članku 9. moraju biti postavljene na uočljivo mjesto. Etikete se moraju pričvrstiti na ambalažu ili bilo koji sustav koji se koristi za zatvaranje. Ako taj sustav ima pečat, taj pečat mora imati ime ili oznaku pakiratelja.

2. Oznake iz stavka 1. moraju biti i ostati neizbrisive i jasno čitljive.

3. U slučajevima gnojiva u rasutom stanju iz druge rečenice članka 7. stavka 2., kopije dokumenata koji sadrže identifikacijske oznake moraju pratiti robu i biti dostupne u svrhu inspekcije.

Članak 11.**Jezici**

Etiketa, oznake na pakiranju i prateći dokumenti moraju biti na najmanje jednom nacionalnom jeziku ili jezicima država članica na čijem tržištu se prodaje EZ gnojivo.

Članak 12.**Pakiranje**

U slučaju pakiranih EZ gnojiva, ambalaža mora biti zatvorena na takav način ili takvim sredstvom da, kad se otvori, pečat koji učvršćuje ili sama ambalaža budu nepopravljivo oštećeni. Mogu se koristiti vreće s ventilima.

Članak 13.**Dozvoljena odstupanja**

1. Udio hranjivih tvari u EZ gnojivima mora biti usklađen s dozvoljenim odstupanjima utvrđenima u Prilogu II., čija je namjena dopuštanje odklona pri proizvodnji, uzorkovanju i analizi.

2. Proizvođač neće sustavno iskorištavati odstupanja određena u Prilogu II.

3. Nisu dozvoljena odstupanja u pogledu minimalnih i maksimalnih udjela određenih u Prilogu I.

Članak 14.**Zahtjevi kod gnojiva**

Tip gnojiva može biti uvršten u Prilog I. jedino ako:

- (a) osigurava hranjive tvari na učinkovit način;
- (b) su osigurane relevantne metode uzorkovanja, analiza i, ako je potrebno, ispitivanja;
- (c) u normalnim uvjetima korištenja nema štetni utjecaj na zdravlje ljudi, životinja i biljaka ili na okoliš.

Članak 15.**Zaštitna klauzula**

1. Kad država članica ima opravdane razloge vjerovati da određeno EZ gnojivo, iako zadovoljava sve uvjete ove Uredbe, predstavlja rizik za sigurnost ili zdravlje ljudi, životinja i biljaka ili rizik za okoliš, može privremeno zabraniti stavljanje na

tržište tog gnojiva na svojem području ili ga podvrgnuti posebnim uvjetima. O tome odmah obavještava ostale države članice i Komisiju i predočava razloge svoje odluke.

2. Komisija donosi odluku o tome unutar 90 dana od primitka informacije u skladu s postupkom iz članka 32. stavka 2.

3. Odredbe ove Uredbe ne sprečavaju Komisiju ili države članice da poduzmu mjere koje su opravdane na temelju javne sigurnosti kako bi zabranile, spriječile ili ograničile stavljanje EZ gnojiva na tržište.

GLAVA II.**ODREDBE ZA ODREĐENE TIPOVE GNOJIVA****POGLAVLJE I.****Anorganska gnojiva s primarnim hranjivim tvarima****Članak 16.****Opseg**

Ovo poglavlje odnosi se na anorganska gnojiva s primarnim hranjivim tvarima, kruta ili tekuća, jednostavna ili složena, uključujući i ona koja sadrže sekundarne hranjive tvari i/ili mikro-hranjive tvari, s minimalnom količinom udjela hranjivih tvari, kako je određeno u odjeljcima A, B, C, E.2.2. ili E.2.3. Priloga I.

Članak 17.**Deklaracija sekundarnih hranjivih tvari u gnojivima s primarnim hranjivim tvarima**

Udio kalcija, magnezija, natrija i sumpora može se deklarirati kao udio sekundarnih hranjivih tvari u EZ gnojivima koja pripadaju tipu gnojiva navedenima u odjeljcima A, B i C Priloga I., pod uvjetom da su ti elementi prisutni u najmanje sljedećim minimalnim količinama:

- (a) 2 % kalcijevog oksida (CaO), tj. 1,4 % Ca;
- (b) 2 % magnezijevog oksida (MgO), tj. 1,2 % Mg;
- (c) 3 % natrijevog oksida (Na₂O), tj. 2,2 % Na;
- (d) 5 % sumporovog trioksida (SO₃), tj. 2 % S.

U takvom slučaju, dodatna oznaka, kako je određeno člankom 19. stavkom 2. točkom ii., dodaje se oznaci tipa.

Članak 18.

Kalcij, magnezij, natrij i sumpor

1. Deklaracija udjela kalcija, magnezija, natrija i sumpora u gnojivima navedenima u odjeljcima A, B i C Priloga I. izražava se na jedan od sljedećih načina:

- (a) ukupni udio izražen kao maseni postotak gnojiva;
- (b) ukupni udio i udio topljiv u vodi, izraženo kao maseni postotak gnojiva, gdje topljivi dio iznosi najmanje četvrtinu ukupnog udjela;
- (c) kad je element potpuno topljiv u vodi, samo dio topljiv u vodi deklarira se kao maseni postotak.

2. Osim ako nije drukčije navedeno u Prilogu I., deklaracija udjela kalcija navodi se jedino ako je topljiv u vodi i izražava se kao maseni postotak gnojiva.

Članak 19.

Identifikacija

1. Povrh obveznih identifikacijskih oznaka iz članka 9. stavka 1. točke (a), moraju se navesti oznake navedene u stavcima 2., 3., 4., 5. i 6. ovog članka.

2. Nakon označivanja tipa složenih gnojiva navodi se sljedeće:

i. Kemijski simboli deklariranih sekundarnih hranjivih tvari, u zagradi i nakon simbola primarnih hranjivih tvari.

ii. Brojevi koji ukazuju na udio primarnih hranjivih tvari. Udio deklariranih sekundarnih hranjivih tvari navodi se u zagradi nakon udjela primarnih hranjivih tvari.

3. Označivanje tipa gnojiva slijede samo brojke koje ukazuju na udio primarnih i sekundarnih hranjivih tvari.

4. Ako su deklarirane mikro-hranjive tvari, navode se riječi „s mikro-hranjivim tvarima” ili riječ „s” nakon koje slijedi ime ili imena i kemijski simboli prisutnih mikro-hranjivih tvari.

5. Deklarirani udio primarnih hranjivih tvari i sekundarnih hranjivih tvari navodi se kao maseni postotak izražen cijelim brojevima ili, gdje je potrebno, gdje postoji primjenljiva metoda analize, jednim decimalnim mjestom.

U gnojivima koja sadrže više od jedne deklarirane hranjive tvari, kod primarnih hranjivih tvari treba započeti ovim redom: N,

P_2O_5 i/ili P, K_2O i/ili K, a kod sekundarnih hranjivih tvari: CaO i/ili Ca, MgO i/ili Mg, Na_2O i/ili Na, SO_3 i/ili S.

Deklarirani udio mikro-hranjivih tvari navodi ime i simbol svake mikro-hranjive tvari, ukazujući na maseni postotak, kako je određeno u odjeljcima E.2.2. i E.2.3. Priloga I., te prema topljivosti.

6. Oblici i topljivost hranjivih tvari također se izražavaju kao maseni postotak gnojiva, osim gdje Prilog I. izričito zahtijeva da taj udio bude izražen na drugi način.

Broj decimalnih mjesta je jedan, osim za mikro-hranjive tvari, gdje je kako je određeno u odjeljcima E.2.2. i E.2.3. Priloga I.

POGLAVLJE II.

Anorganska gnojiva sa sekundarnim hranjivim tvarima

Članak 20.

Područje primjene

Ovo poglavlje odnosi se na anorganska gnojiva sa sekundarnim hranjivim tvarima, kruta ili tekuća, uključujući i ona koja sadrže sekundarne hranjive tvari i/ili mikro-hranjive tvari, s minimalnom količinom udjela hranjivih tvari, kako je određeno u odjeljcima D, E.2.2. ili E.2.3. Priloga I.

Članak 21.

Identifikacija

1. Povrh obveznih identifikacijskih oznaka iz članka 9. stavka 1. točke (a), moraju se navesti oznake navedene u stavcima 2., 3., 4. i 5. ovog članka.

2. Gdje su deklarirane mikro-hranjive tvari, navode se riječi „s mikro-hranjivim tvarima” ili riječ „s” nakon koje slijedi ime ili imena i kemijski simboli prisutnih mikro-hranjivih tvari.

3. Deklarirani udio sekundarnih hranjivih tvari navodi se kao maseni postotak, kao cijeli brojevi ili, gdje je potrebno, gdje postoji primjenljiva metoda analize, na jedno decimalno mjesto.

Gdje je prisutno više od jedne sekundarne hranjive tvari, ide se ovim redom:

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

Deklarirani udio mikro-hranjivih tvari navodi ime i simbol svake mikro-hranjive tvari, ukazujući na maseni postotak, kako je određeno u odjeljcima E.2.2. i E.2.3. Priloga I., te prema topljivosti.

4. Oblici i topljivost hranjivih tvari također se izražavaju kao maseni postotak gnojiva, osim gdje Prilog I. izričito zahtijeva da taj udio bude izražen na drugi način.

Broj decimalnih mjesta je jedan, osim za mikro-hranjive tvari, gdje je kako je određeno u odjeljcima E.2.2. i E.2.3. Priloga I.

5. Osim ako nije drukčije navedeno u Prilogu I., deklaracija udjela kalcija navodi se jedino ako je topljiv u vodi i izražava se kao maseni postotak gnojiva.

POGLAVLJE III.

Anorganska gnojiva s mikro-hranjivim tvarima

Članak 22.

Područje primjene

Ovo poglavlje odnosi se na anorganska gnojiva s mikro-hranjivim tvarima, kruta ili tekuća, s minimalnom količinom sadržaja hranjivih tvari, kako je određeno u odjeljcima E.1. i E.2.1. Priloga I.

Članak 23.

Identifikacija

1. Povrh obveznih identifikacijskih oznaka iz članka 9. stavka 1. točke (a), navode se oznake navedene u stavicama 2., 3., 4. i 5. ovog članka.

2. Gdje gnojivo sadrži više od jedne mikro-hranjive tvari, navodi se oznaka tipa „mješavina mikro-hranjivih tvari” nakon kojih slijede imena i kemijski simboli prisutnih mikro-hranjivih tvari.

3. Za gnojiva koja sadrže samo jednu mikro-hranjivu tvar (odjeljak E.1. Priloga I.), deklarirani udio mikro-hranjive tvari mora se iskazati kao maseni postotak, kao cijeli brojevi ili, gdje je potrebno, gdje postoji primjenljiva metoda analize, na jedno decimalno mjesto.

4. Oblici i topljivost mikro-hranjivih tvari izražavaju se kao maseni postotak gnojiva, osim gdje Prilog I. izričito zahtijeva da se taj udio izrazi na drugi način.

Broj decimalnih mjesta je jedan, osim za mikro-hranjive tvari, gdje je kako je određeno u odjeljcima E.2.1. Priloga I.

5. Ispod obveznih i neobveznih deklaracija, sljedeći podaci stavljaju se na etiketu i prateće dokumente s obzirom na proizvode koji se pojavljuju u odjeljcima E.1. i E.2.1. Priloga I.:

„Koristiti samo u slučaju potvrđene potrebe. Ne prelaziti primjerenu količinu.”

Članak 24.

Pakiranje

EZ gnojiva obuhvaćena odredbama ovog poglavlja se pakiraju.

POGLAVLJE IV.

Amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika

Članak 25.

Područje primjene

U smislu ovog poglavlja, amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika, jednostavna ili složena, su proizvodi na osnovi amonijevog nitrata, koji se proizvode se kako bi se koristili kao gnojiva koja u masi sadrže više od 28 % dušika u odnosu na amonijev nitrat.

Ovaj tip gnojiva može sadržavati anorganske ili inertne tvari.

Tvari koje se koriste u proizvodnji ovog tipa gnojiva ne smiju povećati njegovu osjetljivost na toplinu ili sklonost detonaciji.

Članak 26.

Mjere sigurnosti i kontrole

1. Proizvođač osigurava da su jednostavna amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika u skladu s odredbama odjeljka 1. Priloga III.

2. Provjeravanje, analiza i ispitivanje u svrhu službenih kontrola jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika predviđeni ovim poglavljem izvršavaju se u skladu s metodama opisanim u odjeljku 3. Priloga III.

3. Da se osigura sljedivost EZ amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika koji se stavljaju na tržište, proizvođač vodi evidenciju o imenima i adresama lokacija i upraviteljima tih lokacija, gdje su gnojiva i njihove osnovne komponente proizvedeni. Ta evidencija dostupna je inspekciji država članica tako dugo dok su zalihe gnojiva na tržištu te u daljnjem razdoblju od 2 godine nakon što proizvođač prestane opskrbljivati tržište.

Članak 27.

Ispitivanje otpornosti na detonaciju

Ne dovodeći u pitanje mjere iz članka 26. proizvođač osigurava da svaki tip EZ amonijsko nitratnog gnojiva s visokim udjelom dušika stavljenih na tržište prođe ispitivanje otpornosti na detonaciju, kako je opisano u odjeljcima 2., 3. (metoda 1. točka 3.) i 4. Priloga III. ovoj Uredbi. Ovo ispitivanje mora provesti jedan od ovlaštenih laboratorija iz članka 30. stavka 1. ili članka 33. stavka 1. Proizvođači dostavljaju rezultate ispitivanja nadležnom tijelu određene države članice najmanje 5 dana prije stavljanja gnojiva na tržište ili najmanje 5 dana prije dospijeca gnojiva na granice Europske Zajednice u slučaju uvoza. Nakon toga, proizvođač i dalje mora jamčiti da su sve zalihe gnojiva koje su stavljene na tržište u stanju proći gore spomenuto ispitivanje.

Članak 28.**Pakiranje**

Amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika dostupna su krajnjem korisniku samo u zapakiranom obliku.

GLAVA III.

OCJENA SUKLADNOSTI GNOJIVA**Članak 29.****Mjere kontrole**

1. Države članice mogu podvrgnuti gnojiva označena kao „EZ gnojiva” službenim mjerama kontrole u svrhu potvrđivanja da su u skladu s ovom Uredbom.

Države članice mogu zaračunati pristojbe koje ne prelaze troškove ispitivanja potrebnih za takve mjere kontrole, ali to ne obvezuje proizvođače da ponove ispitivanja ili da plate za ponovna ispitivanja ako je prvo ispitivanje proveo laboratorij koji je ispunio uvjete članka 30. i ako su ispitivanja pokazala sukladnost predmetnih gnojiva.

2. Države članice osiguravaju da se uzorkovanje i analiza u svrhu službene kontrole EZ gnojiva koja pripadaju tipu gnojiva navedenih u Prilogu I. provode u skladu s metodama opisanim u Prilogu III. i IV.

3. Suglasnost s ovom Uredbom u odnosu na sukladnost tipova gnojiva i suglasnost s deklariranim udjelom hranjivih tvari i/ili deklariranog udjela izraženog prema oblicima i topljivosti takvih hranjivih tvari može se provjeriti pri službenim inspekcijama samo pomoću metoda uzorkovanja i analiza donesenih u skladu s Prilogom III. i IV. i uzimajući u obzir dozvoljena odstupanja određena u Prilogu II.

4. Prilagodba i modernizacija metoda mjerenja, uzorkovanja i analize slijedi postupak iz članka 32. stavka 2. i, kad god je moguće, koristi se europskim normama. Isti postupak primjenjuje se na donošenje pravila provedbe koja su potrebna za određivanje mjera kontrole predviđenih u ovom članku i u člancima 8., 26. i 27. ove Uredbe. Takva pravila se posebno odnose na pitanje učestalosti potrebe ponovnog provođenja ispitivanja, kao i na mjere koje su donesene kako bi osigurale da je gnojivo stavljeno na tržište jednako ispitanom gnojivu.

Članak 30.**Laboratoriji**

1. Države članice će Komisiji dostaviti popis onih ovlaštenih laboratorija na svojim područjima koji su u stanju osigurati potrebne usluge za provjeravanje sukladnosti EZ gnojiva sa zahtjevima ove Uredbe. Takvi laboratoriji moraju odgovarati

normama spomenutima u odjeljku B Priloga V. Takva obavijest mora se poslati do 11. lipnja 2004. i prilikom svake naknadne promjene.

2. Komisija objavljuje popis ovlaštenih laboratorija u *Službenom listu Europske unije*.

3. Kad država članica ima opravdane razloge vjerovati da ovlaštenu laboratorij ne udovoljava normama iz stavka 1., pokreće to pitanje pred odborom iz članka 32. Ako se odbor složi da laboratorij ne udovoljava normama, Komisija uklanja ime s popisa iz stavka 2.

4. Komisija donosi odluku o tome unutar 90 dana od primitka informacije u skladu s postupkom iz članka 32. stavka 2.

5. Komisija objavljuje izmijenjeni popis u *Službenom listu Europske unije*.

GLAVA IV.

ZAVRŠNE ODREDBE

POGLAVLJE I.

Prilagodba Priloga**Članak 31.****Nova EZ gnojiva**

1. Uvrštavanje novog tipa gnojiva u Prilog I. ovoj Uredbi donosi se u skladu s postupkom iz članka 32. stavka 2.

2. Proizvođač ili njegov predstavnik koji želi predložiti novi tip gnojiva za uvrštavanje u Prilog I. i treba dostaviti tehničku dokumentaciju u tu svrhu, čini to uzimajući u obzir tehničke dokumente iz odjeljka A Priloga V.

3. Izmjene potrebne zbog prilagodbe Priloga u svrhu tehničkog napretka donose se u skladu s postupkom iz članka 32. stavka 2.

Članak 32.**Postupak odbora**

1. Komisiji pomaže odbor.

2. Prilikom pozivanja na ovaj stavak, primjenjuje se članke 5. i 7. Odluke 1999/468 EZ, uzimajući u obzir odredbe njenog članka 8.

Razdoblje navedeno u članku 5. stavku 6. Odluke 1999/468/EZ iznosi tri mjeseca.

3. Odbor donosi svoj Poslovnik.

POGLAVLJE II.

Prijelazne odredbe

Članak 33.

Mjerodavni laboratoriji

1. Ne dovodeći u pitanje odredbe članka 30. stavka 1., države članice mogu tijekom prijelaznog razdoblja do 11. prosinca 2007. nastaviti primjenjivati svoje nacionalne odredbe o ovlaštenju nadležnih laboratorija kako bi osigurale potrebne usluge provjere sukladnosti EZ gnojiva sa zahtjevima ove Uredbe.

2. Države članice će Komisiji dostaviti popis ovih laboratorija, dajući detalje plana njihova ovlaštenja. Takvo izvješće mora se poslati do 11. lipnja 2004. i prilikom svake naknadne promjene.

Članak 34.

Pakiranje i stavljanje etiketa

Bez obzira na članak 35. stavak 1., označivanje, pakiranje i stavljanje etiketa na EZ gnojiva i prateće dokumente predviđene ranijim Direktivama može se nastaviti koristiti do 11. lipnja 2005.

POGLAVLJE III.

Završne odredbe

Članak 35.

Direktive stavljene izvan snage

1. Direktive 76/116/EEZ, 77/535/EEZ, 80/876/EEZ i 87/94/EEZ ovime se stavljaju izvan snage.

2. Pozivanja na Direktive stavljene izvan snage tumačit će se kao pozivanja na ovu Uredbu. Posebno, odstupanja od članka 7. Direktive 76/116/EEZ koja su bila odobrena od strane Komisije prema članku 95. stavku 6. Ugovora tumače se kao odstupanja od članka 5. sadašnje Uredbe i dalje će biti učinkovita bez obzira na stupanje na snagu ove Uredbe. U očekivanju donošenja kazni prema članku 36., države članice i dalje mogu primjenjivati sankcije zbog povreda nacionalnih pravila provođenja Direktive spomenute u stavku 1.

Članak 36.

Kazne

Države članice utvrđuju pravila o kaznama koje se primjenjuju zbog povreda odredbi ove Uredbe i poduzimaju sve mjere kako bi bile sigurne da se one provode. Predviđene kazne moraju biti učinkovite, razmjerne i odvraćajuće.

Članak 37.

Nacionalne odredbe

Države članice do 11. lipnja 2005. obavješćuju Komisiju o svakoj nacionalnoj odredbi donesenoj sukladno članku 6. stavku 1., članku 6. stavku 2., članku 29. stavku 1. i članku 36. ove Uredbe, i bez odlaganja je obavješćuju o bilo kakvim naknadnim izmjenama koje utječu na njih.

Članak 38.

Stupanje na snagu

Ova Uredba stupa na snagu dvadesetog dana od dana objave u *Službenom listu Europskih zajednica*, izuzimajući članak 8. i članak 26. stavak 3., koji stupaju na snagu 11. lipnja 2005.

Ova je Uredba u cijelosti obvezujuća i izravno se primjenjuje u svim državama članicama.

Sastavljeno u Luxembourg 13. listopada 2003.

Za Europski parlament
Predsjednik
P. COX

Za Vijeće
Predsjednik
G. ALEMANNO

SADRŽAJ

	<i>Stranica</i>
PRILOG I. — Popis tipova EZ gnojiva	90
A. Anorganska jednostavna gnojiva s primarnim hranjivim tvarima	90
A.1. Dušična gnojiva	90
A.2. Fosfatna gnojiva	94
A.3. Kalijeva gnojiva	97
B. Anorganska složena gnojiva s primarnim hranjivim tvarima	98
B.1. NPK gnojiva	98
B.2. NP gnojiva	102
B.3. NK gnojiva	105
B.4. PK gnojiva	107
C. Anorganska tekuća gnojiva	109
C.1. Jednostavna tekuća gnojiva	109
C.2. Složena tekuća gnojiva	111
D. Anorganska gnojiva sa sekundarnim hranjivim tvarima	117
E. Anorganska gnojiva s mikro-hranjivim tvarima	118
E.1. Gnojiva koja sadrže samo jednu mikro-hranjivu tvar	118
E.1.1. Bor	118
E.1.2. Kobalt	119
E.1.3. Bakar	120
E.1.4. Željezo	121
E.1.5. Mangan	121
E.1.6. Molibden	122
E.1.7. Cink	123
E.2. Minimalni udio mikro-hranjivih tvari, maseni postotak gnojiva	124
E.3. Popis ovlaštenih kelirajućih i kompleksirajućih agensa za mikro-hranjive tvari:	125
PRILOG II. — Dozvoljena odstupanja	126
1. Apsolutna vrijednost anorganskih jednostavnih gnojiva s primarnim hranjivim tvarima u masenim postocima, izražena kao N, P ₂ O ₅ , K ₂ O, MgO, Cl	126
2. Anorganska složena gnojiva s primarnim hranjivim tvarima	127
3. Sekundarne hranjive tvari u gnojivima	127
4. Mikro-hranjive tvari u gnojivima	127
PRILOG III. — Tehničke odredbe za amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika ...	128
1. Karakteristike i ograničenja za jednostavna amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika	128

2. Opis ispitivanja otpornosti na detonaciju s obzirom na amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika	128
3. Metode provjeravanja sukladnosti s ograničenjima određenima u Prilozima III.-1. i III.-2.	129
4. Određivanje otpornosti na detonaciju	141
PRILOG IV — Metode uzorkovanja i analize	148
A. Metoda uzorkovanja za kontrolu gnojiva	148
1. Svrha i područje primjene	148
2. Ovlašteni službenici za uzorkovanja	148
3. Definicije	148
4. Oprema	148
5. Količinski zahtjevi	149
6. Upute za uzimanje, pripremanje i pakiranje uzoraka	150
7. Pakiranje konačnih uzoraka	151
8. Evidencija uzorkovanja	151
9. Odredište uzoraka	151
B. Metode analize gnojiva	151
Općenita opažanja	151
Općenite odredbe u vezi metoda analize gnojiva	151
Metoda 1. — Pripremanje uzorka za analizu	151
Metode 2. — Dušik	153
Metoda 2.1. — Određivanje amonijskog dušika	153
Metoda 2.2.2. — Određivanje nitratnog i amonijskog dušika prema Arndu	162
Metode 2.2.1. — Određivanje nitratnog i amonijskog dušika prema Ulschu	162
Metoda 2.2.2. — Određivanje nitratnog i amonijskog dušika prema Arndu	163
Metoda 2.2.3. — Određivanje nitratnog i amonijskog dušika prema Devardi	165
Metoda 2.3. — Određivanje ukupnog dušika	169
Metoda 2.3.1. — Određivanje ukupnog dušika u kalcijevom cijanamidu bez nitrata	169
Metoda 2.3.2. — Određivanje ukupnog dušika u kalcijevom cijanamidu koji sadrži nitrates	170
Metoda 2.3.3. — Određivanje ukupnog dušika u urei	173
Metoda 2.4. — Određivanje cijanamidnog dušika	174
Metoda 2.5. — Spektrofotometrijsko određivanje biureta u urei	176
Metode 2.6. — Određivanje različitih oblika dušika u istom uzorku	179
Metoda 2.6.1. — Određivanje različitih oblika dušika u istom uzorku u gnojivima koja sadrže dušik kao nitratni, amonijski, amidni i cijanamidni dušik	179

Metoda 2.6.2.	— Određivanje različitih oblika dušika u gnojivima koja sadrže dušik samo kao nitratni, amonijski i amidni dušik	191
Metoda 3.	— Određivanje zapaljivih sastojaka	197
Metode 3.1.	— Ekstrakcije	197
Metoda 3.1.1.	— Ekstrakcija fosfora topljivog u mineralnim kiselinama	197
Metoda 3.1.2.	— Ekstrakcija fosfora topljivog u 2 % mravlje kiseline (20 g po litri)	198
Metoda 3.1.3.	— Ekstrakcija fosfora topljivog u 2 % limunske kiseline (20 g po litri)	198
Metoda 3.1.4.	— Ekstrakcija fosfora koji je topljiv u neutralnom amonijevom citratu	200
Metode 3.1.5.	— Ekstrakcija lužnatim amonijevim citratom	200
Metoda 3.1.5.1.	— Ekstrakcija topljivog fosfora prema Petermannu na 65 °C	202
Metoda 3.1.5.2.	— Ekstrakcija topljivog fosfora prema Petermannu na sobnoj temperaturi	203
Metoda 3.1.5.3.	— Ekstrakcija fosfora topljivog u Joulievom lužnatom amonijevom citratu	204
Metoda 3.1.6.	— Ekstrakcija fosfora topljivog u vodi	205
Metoda 3.2.	— Određivanje ekstrahiranog fosfora (Gravimetrijska metoda uz korištenje kinolin fosfomolibdata)	206
Metoda 4.	— Kalij	209
Metoda 4.1.	— Određivanje udjela kalija topljivog u vodi	209
Metoda 5.	—	212
Metoda 6.	— Klor	212
Metoda 6.1.	— Određivanje klorida u odsustvu organskog materijala	212
Metode 7.	— Finoća usitnjavanja	214
Metoda 7.1.	— Određivanje finoće usitnjavanja (suhi postupak)	214
Metoda 7.2.	— Određivanje finoće usitnjavanja mekih prirodnih fosfata	215
Metode 8.	— Sekundarne hranjive tvari	216
Metoda 8.1.	— Ekstrakcija ukupnog kalcija, ukupnog magnezija, ukupnog natrija i ukupnog sumpora u obliku sulfata	216
Metoda 8.2.	— Ekstrakcija ukupnog sumpora prisutnog u različitim oblicima	217
Metoda 8.3.	— Ekstrakcija kalcija, magnezija, natrija i sumpora topljivih u vodi (u obliku sulfata)	218
Metoda 8.4.	— Ekstrakcija sumpora topljivog u vodi gdje je sumpor u različitim oblicima	219
Metoda 8.5.	— Ekstrakcija i određivanje elementarnog sumpora	220
Metoda 8.6.	— Manganometrijsko određivanje ekstrahiranog kalcija nakon taloženja u obliku oksalata	222
Metoda 8.7.	— Određivanje magnezija atomskom apsorpcijskom spektrometrijom	223
Metoda 8.8.	— Određivanje magnezija kompleksometrijski	225
Metoda 8.9.	— Određivanje sulfata	228
Metoda 8.10.	— Određivanje ekstrahiranog natrija	229

Metode 9.	— Mikro-hranjive tvari u koncentraciji manjoj ili jednakoj 10 %	231
Metoda 9.1.	— Ekstrakcija ukupnih mikro-hranjivih tvari	231
Metoda 9.2.	— Ekstrakcija mikro-hranjivih tvari topljivih u vodi	233
Metoda 9.3.	— Odstranjivanje organskih spojeva iz ekstrakata gnojiva	234
Metoda 9.4.	— Određivanje mikro-hranjivih tvari u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (općeniti postupak)	235
Metoda 9.5.	— Određivanje bora u ekstraktima gnojiva pomoću spektrometrije azometinom-H	237
Metoda 9.6.	— Određivanje kobalta u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije	239
Metoda 9.7.	— Određivanje bakra u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije	241
Metoda 9.8.	— Određivanje željeza u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije	242
Metoda 9.9.	— Određivanje mangana u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije	244
Metoda 9.10.	— Određivanje molibdena u ekstraktima gnojiva pomoću spektrometrije kompleksa s amonijevim cijanatom	246
Metoda 9.11.	— Određivanje cinka u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije	248
Metode 10.	— Mikro-hranjive tvari u koncentraciji većoj od 10 %	250
Metoda 10.1.	— Ekstrakcija ukupnih mikro-hranjivih tvari	250
Metoda 10.2.	— Ekstrakcija mikro-hranjivih tvari topljivih u vodi	251
Metoda 10.3.	— Odstranjivanje organskih spojeva iz ekstrakata gnojiva	253
Metoda 10.4.	— Određivanje mikro-hranjivih tvari u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (općeniti postupak)	254
Metoda 10.5.	— Određivanje bora u ekstraktima gnojiva pomoću acidimetrijskog titriranja	256
Metoda 10.6.	— Određivanje kobalta u ekstraktima gnojiva gravimetrijskom metodom s 1-nitrozo-2-naftolom	258
Metoda 10.7.	— Određivanje bakra u ekstraktima gnojiva titrimetrijskom metodom	259
Metoda 10.8.	— Određivanje željeza u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom	261
Metoda 10.9.	— Određivanje mangana u ekstraktima gnojiva titriranjem	263
Metoda 10.10.	— Određivanje molibdena u ekstraktima gnojiva gravimetrijskom metodom s 8-hidroksikinolinom	265
Metoda 10.11.	— Određivanje cinka u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije	266
PRILOG V.		269
A.	Popis dokumenata o kojima se treba posavjetovati s proizvođačima ili njihovim predstavnicima kako bi se sastavila tehnička datoteka za novi tip gnojiva koji će se pridodati prilogu I. ovoj uredbi	269
B.	Norme ovlašćivanja koje se odnose na laboratorije nadležne za pružanje neophodne usluge provjeravanja sukladnosti EZ gnojiva sa zahtjevima ove uredbe i njezinih priloga	269

POPIS TIPOVA EZ GNOJIVA

A. Anorganska jednostavna gnojiva s primarnim hranjivim tvarima

A.1. Dušična gnojiva

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Udio deklariranih hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
1(a)	Kalcijev nitrat (nitrat kalcijevog hidroksida)	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 ili amonijski dušik. Maksimalni udio amonijskog dušika: 1,5 % N		Ukupni dušik Daljnji neobvezni podaci: Nitratni dušik Amonijski dušik
1(b)	Kalcijev magnezijev nitrat (nitrat kalcijevog hidroksida i magnezija)	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži kalcijev nitrat i magnezijev nitrat kao osnovne sastojke	13 % N Dušik izražen kao nitratni dušik. Minimalni udio magnezija u obliku soli topljivih u vodi izražen kao magnezijev oksid: 5 % MgO		Nitratni dušik Magnezijev oksid topljiv u vodi
1(c)	Magnezijev nitrat	Kemijski dobiven proizvod koji kao osnovni sastojak sadrži magnezijev nitrat heksahidrat	10 % N Dušik izražen kao nitratni dušik 14 % MgO Magnezij izražen kao magnezijev oksid topljiv u vodi	Kad je na tržištu u obliku kristala, može se dodati oznaka „u kristaliziranom obliku”	Nitratni dušik Magnezijev oksid topljiv u vodi
2(a)	Natrijev nitrat (nitrat sode)	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 kao osnovni sastojak sadrži kalcijev cijanamid, kalcijev oksid i vjerojatno male količine amonijske soli i uree	18 % N Dušik izražen kao ukupni dušik, najmanje 75 % dušika je vezano u obliku cijanamida		Ukupni dušik

1	2	3	4	5	6
3(b)	Dušikov kalcijev cijanamid	Kemijski dobiven proizvod koji kao svoj osnovni sastojak sadrži kalcijev cijanamid, kalcijev oksid i vjerojatno male količine amonijeve soli i uree, plus dodane nitrate	18 % N Dušik izražen kao ukupni dušik, najmanje 75 % od dušika deklariranog kao veza u obliku cijanamida. Udio nitratnog dušika: — minimum: 1 % N — maksimum: 3 % N		Ukupni dušik Nitratni dušik
4	Amonijev sulfat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev sulfat kao svoj osnovni sastojak	20 % N Dušik izražen kao amonijski dušik		Amonijski dušik
5	Amonijev nitrat ili kalcijev amonijev nitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev nitrat kao svoj osnovni sastojak, koji može sadržavati punila poput vapnenog kamena, kalcijevog sulfata, dolomita, magnezijevog sulfata, kieserita	20 % N Dušik izražen kao nitratni i amonijski dušik, gdje se svaki od ta dva oblika računa kao polovica prisutnog dušika. Vidjeti Priloge III.1. i III.2. ove Uredbe, ako je potrebno.	Označivanje „kalcijev amonijev nitrat” primjenjuje se izričito na gnojiva koja sadrže samo kalcijev karbonat (npr. vapno) i/ili magnezijev karbonat i kalcijev karbonat (npr. dolomit) uz amonijev nitrat. Minimalni udio tih karbonata mora biti 20 %, a razina čistoće najmanje 90 %	Ukupni dušik Nitratni dušik Amonijski dušik
6	Amonijev sulfonitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev nitrat i amonijev sulfat kao svoj osnovni sastojak	25 % N Dušik izražen kao amonijski i nitratni dušik. Minimalni udio nitratnog dušika: 5 %		Ukupni dušik Amonijski dušik Nitratni dušik
7	Magnezijev sulfonitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev nitrat, amonijev sulfat i magnezijev sulfat kao osnovni sastojak	19 % N Dušik izražen kao amonijski i nitratni dušik. Minimalni udio nitratnog dušika: 6 % 5 % MgO Magnezij u obliku soli topljivih u vodi, izražen kao magnezij oksid		Ukupni dušik Amonijski dušik Nitratni dušik Magnezij topljiv u vodi
8	Magnezij-amonijev nitrat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijeve nitrate i magnezijeve složene soli (dolomitni magnezijev karbonat i/ili magnezijev sulfat) kao osnovni sastojak	19 % N Dušik izražen kao amonijski i nitratni dušik. Minimalni udio nitratnog dušika: 6 % N 5 % MgO, Magnezij izražen kao ukupni magnezijev oksid		Ukupni dušik Amonijski dušik Nitratni dušik Ukupni magnezijev oksid i moguće magnezijev oksid topljiv u vodi

1	2	3	4	5	6
9	Urea	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži karbonil diamid (karbamid) kao svoj osnovni sastojak	44 % N Ukupni amidni dušik (uz biuret). Maksimalni udio biureta: 1,2 %		Ukupni dušik, izražen kao amidni dušik
10	Krotoniliden diurea	Proizvod dobiven reakcijom uree s krotonaldehidom Monomer	28 % N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 25 % N od krotoniliden diuree Maksimalni udio amidnog dušika: 3 %		Ukupni dušik Amidni dušik, gdje je najmanje 1 % prema težini Dušik od krotoniliden diuree
11	Izobutiliden diurea	Proizvod dobiven reakcijom uree s izobutilaldehidom monomerički složenim Monomer	28 % N Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 25 % N od izobutiliden diuree Maksimalni udio amidnog dušika: 3 %		Ukupni dušik Amidni dušik, gdje je najmanje 1 % prema težini Dušik od izobutiliden diuree
12	Urea formaldehid	Proizvod dobiven reakcijom uree s formaldehidom i sadrži molekule urea formaldehida kao svoj osnovni sastojak Polimer	36 % N ukupni dušik Dušik izražen kao ukupni dušik Najmanje 3/5 deklariranog udjela ukupnog dušika mora biti topljivo u vrućoj vodi Najmanje 31 % N od urea formaldehida Maksimalni udio amidnog dušika: 5 %		Ukupni dušik Amidni dušik, gdje je najmanje 1 % prema težini Dušik iz formaldehid uree koji je topljiv u hladnoj vodi Dušik iz formaldehid uree koji je topljiv jedino u vrućoj vodi
13	Dušično gnojivo koje sadrži krotoniliden diureu	Proizvod dobiven kemijski koji sadrži krotoniliden diureu i jednostavno dušično gnojivo [Popis A-1., izuzev proizvoda 3.(a), 3.(b) i 5.]	18 % N izražen kao ukupni dušik Najmanje 3 % dušika u amonijačnom i/ili nitratnom i/ili amidnom obliku Najmanje 1/3 deklariranog udjela ukupnog dušika mora biti izvedeno iz krotoniliden diuree Maksimum udjela diureta: $(\text{amidni N} + \text{krotoniliden diurea N}) \times 0,026$		Ukupni dušik Za svaki oblik iznosi najmanje 1 %: — nitratni dušik — amonijski dušik — amidni dušik Dušik od krotoniliden diuree

1	2	3	4	5	6
14	Dušično gnojivo koje sadrži izobutiliden diureu	Proizvod dobiven kemijski koji sadrži izobutiliden diureu i jednostavno dušično gnojivo [Popis A-1., izuzev proizvoda 3.(a), 3.(b) i 5.]	18 % N izražen kao ukupni dušik Najmanje 3 % dušika u amonijačnom i/ili nitratnom i/ili amidnom obliku Najmanje 1/3 deklariranog udjela ukupnog dušika mora biti izvedeno iz izobutiliden diuree Maksimum udjela diureta: (amidni N + izobutiliden diurea N) × 0,026		Ukupni dušik Za svaki oblik iznosi najmanje 1 %: — nitratni dušik — amonijski dušik — amidni dušik Dušik od izobutiliden diuree
15	Dušično gnojivo koje sadrži ureu formaldehid	Proizvod dobiven kemijski koji sadrži formaldehid i jednostavno dušično gnojivo [Popis A-1., izuzev proizvoda 3.(a), 3.(b) i 5.]	18 % N izražen kao ukupni dušik Najmanje 3 % dušika u amonijačnom i/ili nitratnom i/ili amidnom obliku Najmanje 1/3 deklariranog udjela ukupnog dušika mora biti izvedeno iz uree formaldehida Dušik iz uree formaldehida mora sadržavati najmanje 3/5 dušika topljivog u vrućoj vodi Maksimum udjela diureta: (amidni N + urea formaldehid N) × 0,026		Ukupni dušik Za svaki oblik iznosi najmanje 1 %: — nitratni dušik — amonijski dušik — amidni dušik Dušik od uree formaldehida Dušik od uree formaldehida koji je topljiv u hladnoj vodi Dušik od uree formaldehida koji je topljiv jedino u vrućoj vodi
16	Amonijev sulfat s inhibitorom nitrifikacije (dicijan-diamid)	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev sulfat i dicijan-diamid	20 % N Dušik izražen kao ukupni dušik Minimalni udio amonijskog dušika: 18 % Minimalni udio dušika od dicijandiamida: 1,5 %		Ukupni dušik Amonijski dušik Dušik od dicijandiamida Tehničke informacije ⁽⁴⁾
17	Amonijev sulfonitrat s inhibitorom nitrifikacije (dicijan-diamid)	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev sulfonitrat i dicijan-diamid	24 % N Dušik izražen kao ukupni dušik Minimalni udio nitratnog dušika: 3 % Minimalni udio dušika od dicijandiamida: 1,5 %		Ukupni dušik Nitratni dušik Amonijski dušik Dušik od dicijandiamida Tehničke informacije ⁽⁴⁾

1	2	3	4	5	6
18	Urea-amonijev sulfat	Kemijski dobiven proizvod iz uree i amonijevog sulfata	30 % N Dušik izražen kao amonijski i amidni dušik Minimalni udio amonijskog dušika: 4 % Minimalni udio sumpora izražen kao sumporni trioksid: 12 % Maksimalni udio biureta: 0,9 %		Ukupni dušik Amonijski dušik Amidni dušik Sumporni trioksid topljiv u vodi

(*) Uz svaki paket ili pošiljku u rasutom stanju moraju se dostaviti što potpunije tehničke informacije od strane osobe koja je odgovorna za marketing. Te informacije moraju posebno omogućiti korisniku da odredi količinu i vrijeme primjene u odnosu na uzgajanu kulturu.

A.2. Fosfatna gnojiva

Ako je propisan kriterij veličina čestice za osnovne sastavne materijale gnojiva koja se prodaju u zrnatom obliku (gnojiva 1, 3, 4, 5, 6 i 7), to će se utvrditi odgovarajućom analitičkom metodom.

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
1	Bazična šljaka: — Thomasovi fosfati — Thomasova šljaka	Proizvod dobiven topljenjem željeza postupkom rastapanja fosfora i sadrži kalcijeve silikofosfate kao svoje osnovne sastojke	12 % P ₂ O ₅ Fosfor izražen kao fosfor pentoksid topljiv u mineralnim kiselinama, najmanje 75 % deklariranog udjela fosfor pentoksida topljivo u 2 % limunske kiseline ili P ₂ O ₅ Fosfor izražen kao fosfor pentoksid topljiv u 2 % limunske kiseline Veličina čestica: — najmanje 75 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm — najmanje 96 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,630 mm		Ukupni fosfor pentoksid (topljiv u mineralnim kiselinama) 75 % od čega (u masenim %) je topljivo u 2 % limunske kiseline (za tržište u Francuskoj, Italiji, Španjolskoj, Portugalu i Grčkoj) Ukupni fosfor pentoksid (topljiv u mineralnim kiselinama) i fosfor pentoksid topljiv u 2 % limunske kiseline (za tržište u Velikoj Britaniji) Fosfor pentoksid topljiv u 2 % limunske kiseline (za tržište u Njemačkoj, Belgiji, Danskoj, Irskoj, Luksemburgu, Nizozemskoj i Austriji)

1	2	3	4	5	6
2(a)	Jednostruki superfosfat	Proizvod dobiven reakcijom mljevenog minerala fosfata sa sumpornom kiselinom, a sadrži monokalcijev fosfat kao osnovni sastojak	16 % P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topljiv u neutralnom amonijevom citratu, najmanje 93 % deklariranog udjela P_2O_5 topljivo u vodi Ispitni uzorak: 1 g		Fosfor pentoksid topljiv u neutralnom amonijevom citratu Fosfor pentoksid topljiv u vodi
2(b)	Koncentrirani superfosfat	Proizvod dobiven reakcijom mljevenog minerala fosfata sa sumpornom kiselinom i fosfornom kiselinom, a sadrži monokalcijev fosfat kao osnovni sastojak, kao i kalcijev sulfat	25 % P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topljiv u neutralnom amonijevom citratu, najmanje 93 % deklariranog udjela P_2O_5 topljivo u vodi Ispitni uzorak: 1 g		Fosfor pentoksid topljiv u neutralnom amonijevom citratu Fosfor pentoksid topljiv u vodi
2(c)	Trostruki superfosfat	Proizvod dobiven reakcijom mljevenog minerala fosfata s fosfornom kiselinom, a sadrži monokalcijev fosfat kao osnovni sastojak, kao i kalcijev sulfat	38 % P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topljiv u neutralnom amonijačnom citratu, najmanje 93 % deklariranog udjela P_2O_5 topljivo u vodi Ispitni uzorak: 3 g		Fosfor pentoksid topljiv u neutralnom amonijevom citratu Fosfor pentoksid topljiv u vodi
3	Djelomično topljiv kameni fosfat	Proizvod dobiven djelomičnom otapanjem mljevenog minerala fosfata sa sumpornom kiselinom i fosfornom kiselinom, a sadrži monokalcijev fosfat, trikalcijev fosfat i kalcijev fosfat kao osnovne sastojke	20 % P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topljiv u mineralnim kiselinama, najmanje 40 % deklariranog udjela P_2O_5 topljivo u vodi Veličina čestica: — najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm — najmanje 98 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,630 mm		Ukupni fosfor pentoksid (topljiv u mineralnim kiselinama) Fosfor pentoksid topljiv u vodi
4	Dikalcijski fosfat	Proizvod dobiven taloženjem rastopljenih fosforne kiseline od mineralnih fosfata ili kostiju, a sadrži dikalcijev fosfat dihidrat kao osnovni sastojak	38 % P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topljiv u lužini amonijevog citrata (Petermann) Veličina čestica: — najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm — najmanje 98 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,630 mm		Fosfor pentoksid topljiv u lužini amonijevog citrata

1	2	3	4	5	6
5	Kalcinirani fosfat	Proizvod dobiven tretiranjem topline mljevenog kamenog fosfata s mješavinom lužine i silicijeve kiseline, a sadrži alkalni kalcijev fosfat i kalcijev silikat kao osnovne sastojke	25 % P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topljiv u lužini amonijevog citrata (Petermann) Veličina čestica: — najmanje 75 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm — najmanje 96 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,630 mm		Fosfor pentoksid topljiv u lužini amonijevog citrata
6	Aluminij-kalcijev fosfat	Proizvod dobiven u amorfnom obliku tretiranjem topline i usitnjavanjem, a sadrži aluminijeve i kalcijeve fosfate kao osnovne sastojke	30 % P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topljiv u mineralnim kiselinama, najmanje 75 % deklariranog udjela P_2O_5 topljivo u lužini amonijevog citrata (Joulié) Veličina čestica: — najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm — najmanje 98 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,630 mm		Ukupni fosfor pentoksid (topljiv u mineralnim kiselinama) Fosfor pentoksid topljiv u lužini amonijevog citrata
7	Meki kameni fosfat	Proizvod dobiven usitnjavanjem mekih minerala fosfata, a sadrži trikalcijski fosfat i kalcijev karbonat kao osnovne sastojke	25 % P_2O_5 Fosfor izražen kao P_2O_5 topljiv u mineralnim kiselinama, najmanje 55 % deklariranog udjela P_2O_5 topljivo u 2 % mravlje kiseline Veličina čestica: — najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,063 mm — najmanje 99 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,125 mm		Ukupni fosfor pentoksid (topljiv u mineralnim kiselinama) Fosfor pentoksid topljiv u 2 % mravljoj kiselini Maseni postotak materijala koji može proći kroz sito s otvorom od 0,063 mm

A.3. Kalijeva gnojiva

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari 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 topljiv u vodi 5 % MgO Magnezij u obliku soli topljivih u vodi, izražen kao magnezijev oksid	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Kalijev oksid topljiv u vodi Magnezijev oksid topljiv u vodi
2	Obogaćena kainitna sol	Proizvod dobiven iz sirovih kalijevih soli, obogaćen miješanjem s kalijevim kloridom	18 % K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topljiv u vodi	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Kalijev oksid topljiv u vodi Neobvezna napomena o udjelu magnezijevog oksida topljivog u vodi gdje je više od 5 % MgO
3	Muriat kalijevog karbonata	Proizvod dobiven iz sirovih kalijevih soli, a sadrži kalijev klorid kao osnovni sastojak	37 % K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topljiv u vodi	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Kalijev oksid topljiv u vodi
4	Kalijev klorid koji sadrži magnezijeve soli	Proizvod dobiven iz sirovih kalijevih soli s dodanim magnezijevim solima, a sadrži kalijev klorid i magnezijeve soli kao osnovne sastojke	37 % K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topljiv u vodi 5 % MgO Magnezij u obliku soli topljivih u vodi, izražen kao magnezijev oksid		Kalijev oksid topljiv u vodi Magnezijev oksid topljiv u vodi
5	Kalijev sulfat	Kemijski dobiven proizvod iz kalijevih soli, a sadrži kalijev sulfat kao osnovni sastojak	47 % K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topljiv u vodi Maksimalni udio klorida: 3 % Cl		Kalijev oksid topljiv u vodi Neobvezna napomena o udjelu klorida

1	2	3	4	5	6
6	Kalijev sulfat koji sadrži magnezijevu sol	Kemijski dobiven proizvod iz kalijevih soli, vjerojatno s dodatkom magnezijevih soli, a sadrži kalijev sulfat i magnezijev sulfat kao osnovne sastojke	22 % K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topljiv u vodi 8 % MgO Magnezij u obliku soli topljivih u vodi, izražen kao magnezijev oksid Maksimalni udio klorida: 3 % Cl	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Kalijev oksid topljiv u vodi Magnezijev oksid topljiv u vodi Neobvezna napomena o udjelu klorida
7	Kieserit s kalijevim sulfatom	Proizvod dobiven od Kieserita s dodatkom kalijevog sulfata	8 % MgO Magnezij u obliku soli topljivih u vodi, izražen kao magnezijev oksid 6 % K ₂ O Kalij izražen kao K ₂ O topljiv u vodi Total MgO + K ₂ O: 20 % Maksimalni udio klorida: 3 % Cl	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Magnezijev oksid topljiv u vodi Kalijev oksid topljiv u vodi Neobvezna napomena o udjelu klorida

B. Anorganska složena gnojiva s primarnim hranjivim tvarima

B.1. NPK gnojiva

B.1.1.	Oznaka tipa:	NPK gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod dobiven kemijski ili miješanjem, bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Ukupno: 20 % (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O); — Za svaku hranjivu tvar: 3 % N, 5 % P ₂ O ₅ , 5 % K ₂ O.

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			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	(1) P ₂ O ₅ topljiv u vodi	K ₂ O topljiv u vodi	(1) Ukupni dušik	1. NPK gnojivo bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, aluminij-kalcijevog fosfata, djelomično topljivog kamenog fosfata i mekog kamenog fosfata mora se deklarirati u skladu s topljivošću (1), (2) ili (3): — kad P ₂ O ₅ topljiv u vodi ne naraste do 2 %, topljivost (2) se mora deklarirati — kad je P ₂ O ₅ topljiv u vodi najmanje 2 %, topljivost (3) se mora deklarirati, a udio P ₂ O ₅ topljivog u vodi mora se označiti [topljivost (1)]. Udio P ₂ O ₅ topljivog samo u mineralnim kiselinama ne smije prelaziti 2 %. Za ovaj tip 1, ispitni uzorak za određivanje topljivosti (2) i (3) bit će 1 g. 2(a): NPK gnojivo koje sadrži meki kameni fosfat ili djelomično topljivi kameni fosfat mora biti bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata i aluminij-kalcijevog fosfata. Deklarirat će se u skladu s topljivošću (1), (3) i (4). Ovaj tip gnojiva mora sadržavati: — najmanje 2 % P ₂ O ₅ topljivog samo u mineralnim kiselinama [topljivost (4)]; — najmanje 5 % P ₂ O ₅ topljivog u vodi, i neutralnom amonijevom citratu [topljivost (3)]; — najmanje 2,5 % P ₂ O ₅ topljivog u vodi [topljivost (1)]. Ovaj tip gnojiva mora biti na tržištu pod oznakom „NPK gnojivo koje sadrži meki kameni fosfat” ili „NPK gnojivo koje sadrži djelomično topljivi kameni fosfat”. Za taj tip 2(a) ispitni uzorak za određivanje topljivosti (3) bit će 3 g.	(1) Kalijev oksid topljiv u vodi (2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl (3) Udio klora može se deklarirati
(2) Nitratni dušik	(2) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu		(2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (5) naraste do najmanje 1 % prema težini, to se mora deklarirati		
(3) Amonijski dušik	(3) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu i u vodi				
(4) Amidni dušik	(4) P ₂ O ₅ topljiv samo u mineralnim kiselinama				
(5) Cijanamidni dušik	(5) P ₂ O ₅ topljiv u lužini amonijevog citrata (Petermann) (6a) P ₂ O ₅ topljiv u mineralnim kiselinama, gdje je najmanje 75 % deklariranog udjela P ₂ O ₅ topljivo u 2 % limunske kiseline (6b) P ₂ O ₅ topljiv u 2 % limunske kiseline (7) P ₂ O ₅ topljiv u mineralnim kiselinama, gdje je najmanje 75 % deklariranog udjela P ₂ O ₅ topljivo u lužini amonijevog citrata (Joulie) (8) P ₂ O ₅ topljiv u mineralnim kiselinama, gdje je najmanje 55 % deklariranog udjela P ₂ O ₅ topljivo u mravljoj kiselini		(3) Ako prelazi 28 %, vidjeti Prilog III.2		

1	2	3	4	5	6
Veličina čestica osnovnih fosfatnih sastojaka:				2(b): NPK gnojivo koje sadrži aluminij-kalcijev fosfat mora biti bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, mekog kamenog fosfata i djelomično topljivog kamenog fosfata.	
Thomasova šljaka:	najmanje 75 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm			Deklarirat će se u skladu s topljivošću (1) i (7), potomje primijenivši nakon dedukcije topljivosti u vodi.	
Aluminij-kalcijev fosfat:	najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm			Ovaj tip gnojiva mora sadržavati:	
Vapneni fosfat:	najmanje 75 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm			— najmanje 2 % P_2O_5 topljivog u vodi [topljivost (1)];	
Meki kameni fosfat:	najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,063 mm			— najmanje 5 % P_2O_5 u skladu s topljivošću (7).	
Djelomično topljivi kameni fosfat:	najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm			Ovaj tip gnojiva mora biti na tržištu pod oznakom „NPK gnojivo s aluminij-kalcijevim fosfatom”.	
				3. U slučaju da NPK gnojiva sadrže samo jedan od sljedećih tipova fosfatnih gnojiva: Thomasovu šljaku, vapneni fosfat, aluminij-kalcijev fosfat, meki kameni fosfat, oznaku tipa mora slijediti indikacija udjela fosfata.	
				Deklaracija topljivosti P_2O_5 mora biti dana u skladu sa sljedećim topljivostima:	
				— za gnojiva bazirana na Thomasovoj šljaki: topljivost 6(a) (Francuska, Italija, Španjolska, Portugal, Grčka), 6(b) (Njemačka, Belgija, Danska, Irska, Luksemburg, Nizozemska, Velika Britanija i Austrija);	
				— za gnojiva bazirana na vapnenom fosfatu: topljivost (5);	
				— za gnojiva bazirana na aluminij-kalcijevom fosfatu: topljivost (7);	
				— za gnojiva bazirana na mekom kamenom fosfatu: topljivost (8).	

B.1. NPK gnojiva (nastavak)

B.1.2.	Oznaka tipa:	NPK gnojivo koje sadrži krotoniliden diureu ili izobutiliden diureu ili ureu formaldehid (kako odgovara).
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod nastao kemijski bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla, a sadrži krotoniliden diureu ili izobutiliden diureu ili ureu formaldehid.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Total: 20 % (N + P₂O₅ + K₂O); — Za svaku hranjivu tvar: — 5 % N. Najmanje ¼ deklariranog udjela ukupnog dušika mora proizaći iz oblika dušika (5) ili (6) ili (7). Najmanje 3/5 od deklariranog udjela dušika (7) mora biti topljivo u vrućoj vodi, — 5 % P₂O₅, — 5 % K₂O.

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			Podaci o identifikaciji 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	(1) P ₂ O ₅ topljiv u vodi	K ₂ O topljiv u vodi	(1) Ukupni dušik	NPK gnojivo bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, aluminij-kalcijevog fosfata, djelomično topljivog kamenog fosfata i mekog kamenog fosfata mora se deklarirati u skladu s topljivošću (1), (2) ili (3):	(1) Kalijev oksid topljiv u vodi
(2) Nitratni dušik	(2) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu		(2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (4) naraste do najmanje 1 % prema težini, to se mora deklarirati	— kad P ₂ O ₅ topljiv u vodi ne naraste do 2 %, samo topljivost (2) mora se deklarirati,	(2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl
(3) Amonijski dušik	(3) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu i u vodi		(3) Jedan od oblika dušika (5) do (7) (kako odgovara). Oblik dušika (7) mora se deklarirati u obliku dušika (8) i (9).	— kad je P ₂ O ₅ topljiv u vodi najmanje 2 %, topljivost (3) se mora deklarirati, a udio P ₂ O ₅ topljivog u vodi mora se naznačiti [topljivost (1)].	(3) Udio klora mora se deklarirati
(4) Amidni dušik				Udio P ₂ O ₅ topljivog samo u mineralnim kiselinama ne smije prelaziti 2 %.	
(5) Dušik iz krotoniliden diuree				Ispitni uzorak za određivanje topljivosti (2) i (3) mora biti 1 g.	
(6) Dušik iz izobutiliden diuree					
(7) Dušik iz uree formaldehida					
(8) Dušik iz uree formaldehida topljiv samo u vrućoj vodi					
(9) Dušik iz uree formaldehida topljiv samo u hladnoj vodi					

B.2. NP gnojiva

B.2.1.	Oznaka tipa:	NP gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod nastao kemijski bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Total: 18 % (N + P ₂ O ₅); — Za svaku hranjivu tvar: 3 % N, 5 % P ₂ O ₅ .

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			Podaci o identifikaciji 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	(1) P ₂ O ₅ topljiv u vodi (2) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu i u vodi (4) P ₂ O ₅ topljiv samo u mineralnim kiselinama (5) P ₂ O ₅ topljiv u lužini amonijevog citrata (Petermann) (6a) P ₂ O ₅ topljiv u mineralnim kiselinama gdje je najmanje 75 % deklariranog udjela P ₂ O ₅ topljivo u 2 % limunske kiseline (6b) P ₂ O ₅ topljiv u 2 % limunske kiseline (7) P ₂ O ₅ topljiv u mineralnim kiselinama, gdje je najmanje 75 % deklariranog udjela P ₂ O ₅ topljivo u lužini amonijevog citrata (Joulie) (8) P ₂ O ₅ topljiv u mineralnim kiselinama, gdje je najmanje 55 % deklariranog udjela P ₂ O ₅ topljivo u mravljoj kiselini		(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (5) naraste do najmanje masenih 1 %, to se mora deklarirati	1. NP gnojivo bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, aluminij-kalcijevog fosfata, djelomično topljivog kamenog fosfata i mekog kamenog fosfata mora se deklarirati u skladu s topljivošću (1), (2) ili (3): — kad P ₂ O ₅ topljiv u vodi ne naraste do 2 %, topljivost (2) mora se deklarirati; — kad je P ₂ O ₅ topljiv u vodi najmanje 2 %, topljivost (3) se mora deklarirati, a udio P ₂ O ₅ topljivog u vodi mora se označiti [topljivost (1)]. Udio P ₂ O ₅ topljivog samo u mineralnim kiselinama ne smije prelaziti 2 %. Za ovaj tip 1, ispitni uzorak za određivanje topljivosti (2) i (3) bit će 1 g. 2(a): NP gnojivo koje sadrži meki kameni fosfat ili djelomično topljivi kameni fosfat mora biti bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata i aluminij-kalcijevog fosfata. Deklarirat će se u skladu s topljivošću (1), (3) i (4). Ovaj tip gnojiva mora sadržavati: — najmanje 2 % P ₂ O ₅ topljivog samo u mineralnim kiselinama [topljivost (4)]; — najmanje 5 % P ₂ O ₅ topljivog u vodi i neutralnom amonijevom citratu [topljivost (3)];	

1	2	3	4	5	6
				— najmanje 2,5 % P_2O_5 topljivog u vodi [topljivost (1)]. Ovaj tip gnojiva mora biti na tržištu pod oznakom „NP gnojivo koje sadrži meki kameni fosfat” ili „NP gnojivo koje sadrži djelomično topljivi kameni fosfat”. Za taj tip 2(a) ispitni uzorak za određivanje topljivosti (3) bit će 3 g. 2(b): NP gnojivo koje sadrži aluminij-kalcijev fosfat mora biti bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, mekog kamenog fosfata i djelomično topljivog kamenog fosfata. Deklarirat će se u skladu s topljivošću (1) i (7), potonje primijenivši nakon dedukcije topljivosti u vodi. Ovaj tip gnojiva mora sadržavati: — najmanje 2 % P_2O_5 topljivog u vodi [topljivost (1)]; — najmanje 5 % P_2O_5 u skladu s topljivošću (7). Ovaj tip gnojiva mora biti na tržištu pod oznakom „NP gnojivo s aluminij-kalcijevim fosfatom”. 3. U slučaju da NP gnojiva sadrže samo jedan od sljedećih tipova fosfatnih gnojiva: Thomasovu šljaku, vapneni fosfat, aluminij-kalcijev fosfat, meki kameni fosfat, oznaku tipa mora slijediti indikacija sadržaja fosfata. Deklaracija topljivosti P_2O_5 mora biti dana u skladu sa sljedećim topljivostima: — za gnojiva bazirana na Thomasovoj šljaki: topljivost 6(a) (Francuska, Italija, Španjolska, Portugal, Grčka), 6(b) (Njemačka, Belgija, Danska, Irska, Luksemburg, Nizozemska, Velika Britanija i Austrija);	
Veličina čestica osnovnih fosfatnih sastojaka:					
Thomasova šljaka:	najmanje 75 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm				
Aluminij-kalcijev fosfat:	najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm				
Vapneni fosfat:	najmanje 75 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm				
Meki kameni fosfat:	najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,063 mm				
Djelomično topljivi kameni fosfat:	najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm				

1	2	3	4	5	6
				— za gnojiva bazirana na vapnenom fosfatu: topljivost (5); — za gnojiva bazirana na aluminij-kalcijevom fosfatu: topljivost (7); — za gnojiva bazirana na mekom kamenom fosfatu: topljivost (8).	

B.2. NP gnojiva (nastavak)

B.2.2.	Oznaka tipa:	NP gnojivo koje sadrži krotoniliden diureu ili izobutiliden diureu ili ureu formaldehid (kako odgovara).
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod nastao kemijski bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla, a sadrži krotoniliden diureu ili izobutiliden diureu ili ureu formaldehid.
	Minimalni udio hranjivih tvari (postotak prema težini):	— Total: 18 % (N + P ₂ O ₅); — Za svaku hranjivu tvar: — 5 % N. Najmanje ¼ deklariranog udjela ukupnog dušika mora proizaći iz oblika dušika (5) ili (6) ili (7). Najmanje 3/5 od deklariranog udjela dušika (7) mora biti topljivo u vrućoj vodi, — 5 % P ₂ O ₅ .

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			Podaci za identifikaciju umjetnih 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	(1) P ₂ O ₅ topljiv u vodi		(1) Ukupni dušik	NP gnojivo bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, aluminij-kalcijevog fosfata, djelomično topljivog kamenog fosfata i mekog kamenog fosfata mora se deklarirati u skladu s topljivošću (1), (2) ili (3): — kad P ₂ O ₅ topljiv u vodi ne naraste do 2 %, mora se deklarirati samo topljivost (2), — kad je P ₂ O ₅ topljiv u vodi najmanje 2 %, topljivost (3) se mora se deklarirati, a udio P ₂ O ₅ topljivog u vodi mora se naznačiti [topljivost (1)].	
(2) Nitratni dušik	(2) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu		(2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (4) naraste do najmanje masenih 1 %, to se mora deklarirati		
(3) Amonijski dušik	(3) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu i u vodi		(3) Jedan od oblika dušika (5) do (7) (kako odgovara). Oblik dušika (7) mora se deklarirati u obliku dušika (8) i (9).		
(4) Amidni dušik					
(5) Dušik iz krotoniliden diuree					
(6) Dušik iz izobutiliden diuree					
(7) Dušik iz uree formaldehida					

1	2	3	4	5	6
(8) Dušik iz uree formaldehida topljiv samo u vrućoj vodi				Udio P_2O_5 topljivog samo u mineralnim kiselinama ne smije prelaziti 2 %.	
(9) Dušik iz uree formaldehida topljiv samo u hladnoj vodi				Ispitni uzorak za određivanje topljivosti (2) i (3) mora biti 1 g.	

B.3. NK gnojiva

B.3.1.	Oznaka tipa:	NK gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod nastao kemijski bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Total: 18 % (N + K_2O); — Za svaku hranjivu tvar: 3 % N, 5 % K_2O .

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			Podaci za identifikaciju gnojiva Ostali zahtjevi		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
(1) Ukupni dušik		K_2O topljiv u vodi	(1) Ukupni dušik		(1) Kalijev oksid topljiv u vodi
(2) Nitratni dušik			(2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (5) naraste do najmanje masenih 1 %, to se mora deklarirati		(2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl
(3) Amonijski dušik					(3) Udio klora mora se deklarirati
(4) Amidni dušik					
(5) Cijanamidni dušik					

B.3. NK gnojiva (nastavak)

B.3.2.	Oznaka tipa:	NK gnojivo koje sadrži krotoniliden diureu ili izobutiliden diureu ili ureu formaldehid (kako odgovara).
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod nastao kemijski bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla, a sadrži krotoniliden diureu ili izobutiliden diureu ili ureu formaldehid.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Ukupno: 18 % (N + K₂O); — Za svaku hranjivu tvar: — 5 % N. Najmanje ¼ deklariranog udjela ukupnog dušika mora proizaći iz oblika dušika (5) ili (6) ili (7). Najmanje 3/5 od deklariranog udjela dušika (7) mora biti topljivo u vrućoj vodi, — 5 % K₂O.

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			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 uree formaldehida (8) Dušik iz uree formaldehida topljiv samo u vrućoj vodi (9) Dušik iz uree formaldehida topljiv samo u hladnoj vodi		K ₂ O topljiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (4) naraste do najmanje masenih 1 %, to se mora deklarirati (3) Jedan od oblika dušika (5) do (7) (kako odgovara). Oblik dušika (7) mora se deklarirati u obliku dušika (8) i (9).		(1) Kalijev oksid topljiv u vodi (2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl (3) Udio klora mora se deklarirati

B.4. PK gnojiva

Oznaka tipa:	PK gnojiva.
Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod nastao kemijski bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Ukupno: 18 % (P_2O_5 + K_2O); — Za svaku hranjivu tvar: 5 % P_2O_5 , 5 % K_2O .

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			Podaci za identifikaciju gnojiva Ostali zahtjevi		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
	(1) P_2O_5 topljiv u vodi (2) P_2O_5 topljiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P_2O_5 topljiv u neutralnom amonijevom citratu i u vodi (4) P_2O_5 topljiv samo u mineralnim kiselinama (5) P_2O_5 topljiv u lužini amonijevog citrata (Petermann) (6a) P_2O_5 topljiv u mineralnim kiselinama, gdje je najmanje 75 % deklariranog udjela P_2O_5 topljivo u 2 % limunske kiseline (6b) P_2O_5 topljiv u 2 % limunske kiseline (7) P_2O_5 topljiv u mineralnim kiselinama, gdje je najmanje 75 % deklariranog udjela P_2O_5 topljivo u lužini amonijevog citrata (Joulie) (8) P_2O_5 topljiv u mineralnim kiselinama, gdje je najmanje 55 % deklariranog udjela P_2O_5 topljivo u mravljoj kiselini	K_2O topljiv u vodi		1. PK gnojivo bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, aluminij-kalcijevog fosfata, djelomično topljivog kamenog fosfata i mekog kamenog fosfata mora se deklarirati u skladu s topljivošću (1), (2) ili (3): — kad P_2O_5 topljiv u vodi ne naraste do 2 %, mora se deklarirati samo topljivost (2), — kad je P_2O_5 topljiv u vodi najmanje 2 %, topljivost (3) se mora deklarirati, a udio P_2O_5 topljivog u vodi mora se označiti [topljivost (1)]. Udio P_2O_5 topljivog samo u mineralnim kiselinama ne smije prelaziti 2 %. Za ovaj tip 1, ispitni uzorak za određivanje topljivosti (2) i (3) bit će 1 g. 2(a): PK gnojivo koje sadrži meki kameni fosfat ili djelomično topljivi kameni fosfat mora biti bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata i aluminij-kalcijevog fosfata. Deklarirat će se u skladu s topljivošću (1), (3) i (4). Ovaj tip gnojiva mora sadržavati: — najmanje 2 % P_2O_5 topljivog samo u mineralnim kiselinama [topljivost (4)]; — najmanje 5 % P_2O_5 topljivog u vodi, i neutralnom amonijevom citratu [topljivost (3)], — najmanje 2,5 % P_2O_5 topljivog u vodi [topljivost (1)].	(1) Kalijev oksid topljiv u vodi (2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl (3) Udio klora može se deklarirati

1	2	3	4	5	6
				Ovaj tip gnojiva mora biti na tržištu pod oznakom „PK gnojivo koje sadrži meki kameni fosfat” ili „PK gnojivo koje sadrži djelomično topljivi kameni fosfat”. Za taj tip 2(a) ispitni uzorak za određivanje topljivosti (3) bit će 3 g. 2(b): PK gnojivo koje sadrži aluminij-kalcijev fosfat mora biti bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, mekog kamenog fosfata i djelomično topljivog kamenog fosfata. Deklarirat će se u skladu s topljivošću (1) i (7), potonje primijenivši nakon dedukcije topljivosti u vodi. Ovaj tip gnojiva mora sadržavati: — najmanje 2 % P_2O_5 topljivog u vodi [topljivost (1)]; — najmanje 5 % P_2O_5 u skladu s topljivošću (7). Ovaj tip gnojiva mora biti na tržištu pod oznakom „PK gnojivo koje sadrži aluminij-kalcijev fosfat”. 3. U slučaju da PK gnojiva sadrže samo jedan od sljedećih tipova fosfatnih gnojiva: Thomasovu šljaku, vapneni fosfat, aluminij-kalcijev fosfat, meki kameni fosfat, oznaku tipa mora slijediti indikacija udjela fosfata. Deklaracija topljivosti P_2O_5 mora biti dana u skladu sa sljedećim topljivostima: — za gnojiva bazirana na Thomasovoj šljaki: topljivost 6(a) (Francuska, Italija, Španjolska, Portugal, Grčka), 6(b) (Njemačka, Belgija, Danska, Irska, Luksemburg, Nizozemska, Velika Britanija i Austrija); — za gnojiva bazirana na vapnenom fosfatu: topljivost (5); — za gnojiva bazirana na aluminij-kalcijevom fosfatu: topljivost (7); — za gnojiva bazirana na mekom kamenom fosfatu: topljivost (8).	

Veličina čestica osnovnih fosfatnih sastojaka:

Thomasova šljaka:	najmanje 75 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm
Aluminij-kalcijev fosfat:	najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm
Vapneni fosfat:	najmanje 75 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm
Meki kameni fosfat:	najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,063 mm
Djelomično topljivi kameni fosfat:	najmanje 90 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,160 mm

C. Anorganska tekuća gnojiva

C.1. Jednostavna tekuća gnojiva

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
1	Otopina dušičnog gnojiva	Proizvod dobiven kemijski i otapanjem u vodi, u obliku stabilnom na atmosferskom tlaku, bez dodavanja organskih hranjivih tvari biljnog i životinjskog podrijetla	15 % N Dušik izražen kao ukupni dušik ili, ako je samo jedan oblik, nitratni dušik ili amonijski dušik ili amidni dušik Maksimalni udio biureta: amidni N × 0,026		Ukupni dušik i, za svaki oblik koji ne iznosi manje od 1 %, nitratni dušik, amonijski dušik i/ili amidni dušik. Ako je udio biureta manji od 0,2 %, mogu se dodati riječi „siromašan biuretom”.
2	Otopina gnojiva uree amonijevog nitrata	Proizvod dobiven kemijski i otapanjem u vodi, sadrži amonijev nitrat i ureu	26 % N Dušik izražen kao ukupni dušik, gdje se amidni dušik računa za otprilike pola prisutnog dušika. Maksimalni udio biureta: 0,5 %		Ukupni dušik Nitratni dušik, amonijski dušik i amidni dušik Ako je udio biureta manji od 0,2 %, mogu se dodati riječi „siromašan biuretom”.
3	Otopina kalcijevog nitrata	Proizvod dobiven otapanjem kalcijevog nitrata u vodi	8 % N Dušik izražen kao dušik ili nitratni oblik s maksimumom 1 % dušika kao amonijaka. Kalcij izražen kao CaO topljiv u vodi.	Oznaka tipa može biti, kako je određeno, s jednom od sljedećih indicija: — za lisnu primjenu, — za pripravljanje otopina, hranjivih tvari — za natapanje gnojivom	Ukupni dušik Kalcijev oksid topljiv u vodi za uporabu navedenu u stupcu 5 Neobvezno: — dušik u nitratnom obliku, — dušik kao amonijak
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 topljiv u vodi Minimum pH: 4		Nitratni dušik Magnezijev oksid topljiv u vodi

1	2	3	4	5	6
5	Suspenzija kalcijevog nitrata	Proizvod dobiven pripremom suspenzije kalcijevog nitrata u vodi	8 % N Dušik izražen ukupni dušik ili nitratni i amonijski dušik, maksimalni udio amonijskog dušika: 1,0 % 14 % CaO Kalcij izražen kao CaO topljiv u vodi	Oznaka tipa može biti, kako je određeno, s jednom od sljedećih indicija: — za lisnu primjenu; — za pripravljanje otopina i suspenzija hranjivih tvari; — za natapanje gnojivom.	Ukupni dušik Nitratni dušik Kalcijev oksid topljiv u vodi za korištenje navedeno u stupcu 5
6	Otopina dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	Proizvod dobiven kemijski i otapanjem u vodi uree formaldehida i dušičnog gnojiva s popisa A-1 ove Uredbe, uključujući proizvode 3(a), 3(b) i 5	18 % N izraženog kao ukupni dušik Najmanje jedna trećina deklariranog udjela ukupnog dušika mora proizaći iz uree formaldehida Maksimalni udio biureta: (amidni N + urea formaldehid N) × 0,026		Ukupni dušik Za svaki oblik koji iznosi najmanje 1 %: — nitratni dušik; — amonijski dušik; — amidni dušik. Dušik iz uree formaldehida
7	Suspenzija dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	Proizvod dobiven kemijski ili suspenzijom u vodi uree formaldehida i dušičnog gnojiva s popisa A-1 ove Uredbe, uključujući proizvode 3(a), 3(b) i 5	18 % N izraženog kao ukupni dušik Najmanje jedna trećina deklariranog udjela ukupnog dušika mora proizaći iz uree formaldehida od koje najmanje tri petine mora biti topljivo u vrućoj vodi Maksimalni udio biureta: (amidni N + urea formaldehid N) × 0,026		Ukupni dušik Za svaki oblik koji iznosi najmanje 1 %: — nitratni dušik; — amonijski dušik; — amidni dušik. Dušik iz uree formaldehida Dušik iz uree formaldehida topljiv u hladnoj vodi Dušik iz uree formaldehida topljiv samo u vrućoj vodi

C.2. Složena tekuća gnojiva

C.2.1.	Oznaka tipa:	Otopina NPK gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod nastao kemijski i otapanjem u vodi, u obliku stabilnom na atmosferskom tlaku, bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) i ostali zahtjevi:	— Total: 15 % (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O); — Za svaku hranjivu tvar: 2 % N, 3 % P ₂ O ₅ , 3 % K ₂ O; — Maksimalni udio biureta: amidni N × 0,026

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6Veličina čestica			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 topljiv u vodi	K ₂ O topljiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (4) naraste do najmanje masenih 1 %, to se mora deklarirati (3) Ako je udio biureta manji od 0,2 %, mogu se dodati riječi „siromašan biuretom”	P ₂ O ₅ topljiv u vodi	(1) Kalijev oksid topljiv u vodi (2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl (3) Udio klora mora se deklarirati

C.2. Složena tekuća gnojiva (nastavak)

C.2.2.	Oznaka tipa:	Talog NPK gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod u tekućem obliku, u kojem su hranjive tvari proizašle iz supstanci i u suspenziji u vodi, i u otopini bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) i ostali zahtjevi:	— Total: 20 % (N + P ₂ O ₅ + K ₂ O); — Za svaku hranjivu tvar: 3 % N, 4 % P ₂ O ₅ , 4 % K ₂ O — Maksimalni udio biureta: amidni N × 0,026

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			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 topljiv u vodi (2) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu i u vodi	K ₂ O topljiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (4) naraste do najmanje masenih 1 %, to se mora deklarirati (3) Ako je udio biureta manji od 0,2 %, mogu se dodati riječi „siromašan biuretom”	NP gnojivo bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, aluminij-kalcijevog fosfata, djelomično topljivog kamenog fosfata i mekog kamenog fosfata (1) kad P ₂ O ₅ topljiv u vodi ne naraste do 2 %, samo topljivost (2) mora se deklarirati, (2) kad je P ₂ O ₅ topljiv u vodi najmanje 2 %, mora se deklarirati topljivost (3), a udio P ₂ O ₅ topljivog u vodi mora se deklarirati.	(1) Kalijev oksid topljiv u vodi (2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl (3) Udio klora mora se deklarirati

C.2. Složena tekuća gnojiva (nastavak)

C.2.3.	Oznaka tipa:	Otopina NP gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod u tekućem obliku, u kojem su hranjive tvari proizašle iz supstanci i u talogu u vodi, i u otopini bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Total: 18 % (N + P ₂ O ₅); — Za svaku hranjivu tvar: 3 % N, 5 % P ₂ O ₅ ; — Maksimalni udio biureta: amidni N × 0,026

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			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 topljiv u vodi		(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (4) naraste do najmanje masenih 1 %, to se mora deklarirati	P ₂ O ₅ topljiv u vodi	

1	2	3	4	5	6
			(3) Ako je udio biureta manji od 0,2 %, mogu se dodati riječi „siromašan biuretom”		

C.2. Složena tekuća gnojiva (nastavak)

C.2.4.	Oznaka tipa:	Talog NP gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod u tekućem obliku, u kojem su hranjive tvari proizašle iz supstanci i u suspenziji u vodi, i u otopini bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Total: 18 % (N + P ₂ O ₅); — Za svaku hranjivu tvar: 3 % N, 5 % P ₂ O ₅ ; — Maksimalni udio biureta: amidni N × 0,026

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			Podaci za identifikaciju umjetnih 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 topljiv u vodi (2) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P ₂ O ₅ topljiv u neutralnom amonijevom citratu i u vodi		(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (4) naraste do najmanje masenih 1 %, to se mora deklarirati (3) Ako je udio biureta manji od 0,2 %, mogu se dodati riječi „siromašan biuretom”	(1) kad P ₂ O ₅ topljiv u vodi ne naraste do 2 %, samo topljivost (2) mora se deklarirati, (2) kad je P ₂ O ₅ topljiv u vodi najmanje 2 %, mora se deklarirati topljivost (3), a udio P ₂ O ₅ topljivog u vodi mora se deklarirati. NP gnojivo bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, aluminij-kalcijevog fosfata, djelomično topljivog kamenog fosfata i mekog kamenog fosfata	

C.2. Složena tekuća gnojiva (nastavak)

C.2.5.	Oznaka tipa:	Otopina NP gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod nastao kemijski i otapanjem u vodi, u obliku stabilnom na atmosferskom tlaku, bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Total: 15 % (N + K ₂ O); — Za svaku hranjivu tvar: 3 % N, 5 % K ₂ O; — Maksimalni udio biureta: amidni N × 0,026

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			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 topljiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (4) naraste do najmanje 1 % prema težini, to se mora deklarirati (3) Ako je udio biureta manji od 0,2 %, mogu se dodati riječi „siromašan biuretom”		(1) Kalijev oksid topljiv u vodi (2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl (3) Udio klora mora se deklarirati

C.2. Složena tekuća gnojiva (nastavak)

C.2.6.	Oznaka tipa:	Talog NP gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod u tekućem obliku, u kojem su hranjive tvari proizašle iz supstanci i u suspenziji u vodi, i u otopini bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Total: 18 % (N + K ₂ O); — Za svaku hranjivu tvar: 3 % N, 5 % K ₂ O; — Maksimalni udio biureta: amidni N × 0,026

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			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 topljiv u vodi	(1) Ukupni dušik (2) Ako bilo koji oblik dušika (2) do (4) naraste do najmanje masenih 1 %, to se mora deklarirati (3) Ako je udio biureta manji od 0,2 %, mogu se dodati riječi „siromašan biuretom”		(1) Kalijev oksid topljiv u vodi (2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl (3) Udio klora mora se deklarirati

C.2. Složena tekuća gnojiva (nastavak)

C.2.7.	Oznaka tipa:	Otopina PK gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod nastao kemijski i otapanjem u vodi bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Total: 18 % (P ₂ O ₅ + K ₂ O); — Za svaku hranjivu tvar: 5 % P ₂ O ₅ , 5 % K ₂ O.

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			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 topljiv u vodi	K ₂ O topljiv u vodi		P ₂ O ₅ topljiv u vodi	(1) Kalijev oksid topljiv u vodi (2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl (3) Udio klora mora se deklarirati

C.2. Složena tekuća gnojiva (nastavak)

C.2.8.	Oznaka tipa:	Talog PK gnojiva.
	Podaci o načinu proizvodnje:	Proizvod u tekućem obliku, u kojem su hranjive tvari proizašle iz supstanci i u talogu u vodi, i u otopini bez dodavanja organskih hranjivih tvari životinjskog ili biljnog podrijetla.
	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak):	— Total: 18 % (P_2O_5 + K_2O); — Za svaku hranjivu tvar: 5 % P_2O_5 , 5 % K_2O .

Oblici, topljivost i udio hranjivih tvari koji se moraju deklarirati kako je određeno u stupcima 4, 5 i 6 Veličina čestica			Podaci za identifikaciju gnojiva Ostali zahtjevi		
N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1	2	3	4	5	6
	(1) P_2O_5 topljiv u vodi (2) P_2O_5 topljiv u neutralnom amonijevom citratu (3) P_2O_5 topljiv u neutralnom amonijevom citratu i u vodi	K_2O topljiv u vodi		(1) kad P_2O_5 topljiv u vodi ne naraste do 2 %, samo topljivost (2) mora se deklarirati, (2) kad je P_2O_5 topljiv u vodi najmanje 2 %, mora se deklarirati topljivost (3), a udio P_2O_5 topljivog u vodi mora se deklarirati. NP gnojivo bez Thomasove šljake, vapnenog fosfata, aluminij-kalcijevog fosfata, djelomično topljivog kamenog fosfata i mekog kamenog fosfata	(1) Kalijev oksid topljiv u vodi (2) Indikacija „siromašan klorom” povezana je s maksimalnim udjelom od 2 % Cl (3) Udio klora može se deklarirati

D. Anorganska gnojiva sa sekundarnim hranjivim tvarima

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
1	Kalcijev sulfat	Proizvod prirodnog ili industrijskog podrijetla koji sadrži kalcijev sulfat na različitim stupnjevima hidracije	25 % CaO 35 % SO ₃ Kalcij i sumpor izraženi kao ukupni CaO + SO ₃ Finoća usitnjavanja: — najmanje 80 % mora proći kroz sito s otvorom širine 2 mm — najmanje 99 % mora proći kroz sito s otvorom širine 10 mm	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Ukupni sumporni trioksid Neobvezno: ukupni CaO
2	Otopina kalcijevog klorida	Otopina kalcijevog klorida industrijskog podrijetla	12 % CaO Kalcij izražen kao CaO topljiv u vodi		Kalcijev oksid Neobvezno: za špricanje biljaka
3	Elementarni sumpor	Razmjerno pročišćen prirodni ili industrijski proizvod	98 % S (245 %: SO ₃) Sumpor izražen kao ukupni SO ₃		Ukupni sumporni trioksid
4	Kieserit	Proizvod mineralnog podrijetla koji sadrži monohidratizirani magnezijev sulfat kao glavni sastojak	24 % MgO 45 % SO ₃ Magnezij i sumpor izraženi kao magnezijev oksid topljiv u vodi i sumporni trioksid	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Magnezijev oksid topljiv u vodi Neobvezno: sumporni trioksid topljiv u vodi
5	Magnezijev sulfat	Proizvod koji sadrži heptahidratizirani magnezijev sulfat kao glavni sastojak	15 % MgO 28 % SO ₃ Magnezij i sumpor izraženi kao magnezijev oksid topljiv u vodi i sumporni trioksid	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Magnezijev oksid topljiv u vodi Neobvezno: sumporni trioksid topljiv u vodi
5.1	Otopina magnezijevog sulfata	Proizvod dobiven otapanjem vode u magnezijevom sulfatu industrijskog podrijetla	5 % MgO 10 % SO ₃ Magnezij i sumpor izraženi kao magnezijev oksid topljiv u vodi i sumporni anhidrid	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Magnezijev oksid topljiv u vodi Neobvezno: sumporni anhidrid topljiv u vodi
5.2	Magnezijev hidroksid	Proizvod dobiven kemijski i ima magnezijev hidroksid kao svoj osnovni sastojak	60 % MgO Veličina čestica: najmanje 99 % mora proći kroz sito s otvorom od 0,063 mm		Ukupni magnezijev oksid

1	2	3	4	5	6
5.3	Suspenzija magnezijevog hidroksida	Proizvod dobiven suspenzijom tipa 5.2	24 % MgO		Ukupni magnezijev oksid
6	Otopina magnezijevog klorida	Proizvod dobiven otapanjem magnezijevog klorida industrijskog podrijetla	13 % MgO Magnezij izražen kao magnezijev oksid Maksimalni udio kalcija: 3 % CaO		Magnezijev oksid

E. Anorganska gnojiva s mikro-hranjivim tvarima

Napomena za pojašnjenje: Sljedeće napomene primjenjuju se na cijeli odjeljak E.

Napomena 1.: Agens keliranja može se označiti inicijalima kako je navedeno u E.3.

Napomena 2.: Ako proizvod ne ostavlja krute ostatke nakon otapanja u vodi, može biti označen riječima „za otapanje”.

Napomena 3.: Gdje je mikro-hranjiva tvar prisutna u keliranom obliku, treba se navesti pH vrijednost koja jamči prihvatljivu stabilnost keliranog dijela.

E.1. Gnojiva koja sadrže samo jednu mikro-hranjivu tvar

E.1.1. Bor

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
1 a	Borna kiselina	Proizvod dobiven djelovanjem kiseline na borat	14 % B, topljiv u vodi	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Bor (B) topljiv u vodi
1 b	Natrijev borat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži natrijev borat kao svoj osnovni sastojak	10 % B, topljiv u vodi	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Bor (B) topljiv u vodi
1 c	Kalcijev borat	Proizvod dobiven iz kolemanita i pandermita, a sadrži kalcijev borat kao svoj osnovni sastojaka	7 % ukupnog bora Veličina čestica: najmanje 98 % mora proći kroz sito od 0,063 mm	Mogu se dodati uobičajena trgovačka imena	Ukupni bor (B)
1 d	Bor etanol amin	Proizvod dobiven reakcijom borne kiseline s etanol aminom	8 % B, topljiv u vodi		Bor (B) topljiv u vodi

1	2	3	4	5	6
1 e	Borno gnojivo u otopini	Proizvod dobiven otapanjem tipova 1 a i/ili 1 b i/ili 1 d	2 % B, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati imena prisutnih elemenata	Bor (B) topljiv u vodi
1 f	Borno gnojivo u suspenziji	Proizvod dobiven taloženjem tipova 1 a i/ili 1 b i/ili 1 d u vodi	2 % B, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati imena prisutnih elemenata	Bor (B) topljiv u vodi

E.1.2. *Kobalt*

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
2 a	Kobaltova sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralne soli kobalta kao svoje osnovne sastojke	19 % Co, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati ime mineralnog aniona	Kobalt (Co) topljiv u vodi
2 b	Kelirani kobalt	Proizvod topljiv u vodi, dobiven kemijskim spajanjem kobalta s kelirajućim agensom	2 % Co, topljiv u vodi, od čega je najmanje 8/10 deklarirane vrijednosti kelirano	Ime kelirajućeg agensa	Kobalt (Co) topljiv u vodi Kelirani kobalt (Co)
2 c	Otopina kobaltovog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem tipova 2 a ili jednog od tipova 2 b u vodi	2 % Co, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati: (1) ime(na) mineralnog(ih) aniona (2) ime bilo kojega kelirajućeg agensa, ako je prisutan	Kobalt (Co) topljiv u vodi Kelirani kobalt (Co), ako je prisutan

E.1.3. Bakar

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
3 a	Bakrova sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralne soli bakra kao svoj osnovni sastojak	20 % Cu, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati ime mineralnog aniona	Bakar (Cu) topljiv u vodi
3 b	Bakrov oksid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži bakrov oksid kao svoj osnovni sastojak	70 % ukupnog Cu Veličina čestica: najmanje 98 % mora proći kroz sito od 0,063 mm		Ukupni bakar (Cu)
3 c	Bakrov hidroksid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži bakrov hidroksid kao svoj osnovni sastojak	45 % ukupnog Cu Veličina čestica: najmanje 98 % mora proći kroz sito od 0,063 mm		Ukupni bakar (Cu)
3 d	Kelirani bakar	Proizvod topljiv u vodi, dobiven kemijskim spajanjem bakra s kelirajućim agensom	9 % Cu, topljiv u vodi, od čega je najmanje 8/10 deklarirane vrijednosti kelirano	Ime kelirajućeg agensa	Bakar (Cu) topljiv u vodi Kelirani bakar (Cu)
3 e	Gnojivo bazirano na bakru	Proizvod dobiven miješanjem tipova 3 a i/ili 3 b i/ili 3 c i/ili svakim od tipova 3 d, i ako je potrebno, punilom koje nije niti hranjiva tvar, niti je toksično	5 % ukupnog Cu	Oznaka mora uključivati: (1) ime(na) komponenata bakra (2) ime bilo kojeg kelirajućeg agensa, ako je prisutan	Ukupni bakar (Cu) Bakar (Cu) topljiv u vodi, ako to iznosi najmanje ¼ ukupnog bakra Kelirani bakar (Cu) ako je prisutan
3 f	Otopina bakrovog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem tipova 3 a i/ili jednog od tipova 3 b u vodi	3 % Cu, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati: (1) ime(na) mineralnog(-ih) aniona (2) ime bilo kojega kelirajućeg agensa, ako je prisutan	Bakar (Cu) topljiv u vodi Kelirani bakar (Cu) ako je prisutan
3 g	Bakrov oksiklorid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži bakrov oksiklorid $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ kao svoj osnovni sastojak	50 % ukupnog Cu Veličina čestica: najmanje 98 % mora proći kroz sito od 0,063 mm		Ukupni bakar (Cu)
3 h	Otopina bakrovog oksiklorida	Proizvod dobiven otapanjem tipa 3 g	17 % ukupnog Cu		Ukupni bakar (Cu)

E.1.4. Željezo

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
4 a	Željezna sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralne soli željeza kao svoj osnovni sastojak	12 % Fe, topljivo u vodi	Oznaka mora uključivati ime mineralnog aniona	Željezo (Fe) topljivo u vodi
4 b	Kelirano željezo	Proizvod topljiv u vodi, dobiven kemijskom reakcijom željeza s kelirajućim agensima spomenutima u popisu Priloga I poglavlja E.3	5 % Fe topljivog u vodi, od čega je kelirani dio najmanje 80 %	Ime kelirajućeg agensa	— Željezo (Fe) topljivo u vodi — Kelirani dio (EN 13366) — Željezo (Fe) kelirano svakim kelirajućim agensom u mjeri u kojoj svaki djelić prelazi 2 % (EN 13368, dijelovi 1 i 2)
4 c	Otopina željezovog gnojiva	Proizvod dobiven otapanjem tipova 4 a i/ili jednog od tipova 4 b u vodi	2 % Fe, topljivo u vodi	Oznaka mora uključivati: (1) ime(na) mineralnog(-ih) aniona (2) ime bilo kojega kelirajućeg agensa, ako je prisutan	Željezo (Fe) topljivo u vodi Kelirano željezo (Fe) ako je prisutno

E.1.5. Mangan

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
5 a	Manganova sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralne soli mangana (Mn II) kao svoj osnovni sastojak	17 % Mn, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati ime kombiniranog aniona	Mangan (Mn) topljiv u vodi
5 b	Kelirani mangan	Proizvod topljiv u vodi, dobiven kemijskim spajanjem mangana s kelirajućim agensom	5 % Mn topljivog u vodi, od čega je najmanje 8/10 deklarirane vrijednosti kelirano	Ime kelirajućeg agensa	Mangan (Mn) topljiv u vodi Kelirani mangan (Mn)
5 c	Manganov oksid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži manganove okside kao svoje osnovne sastojke	40 % ukupnog Mn Veličina čestica: najmanje 98 % mora proći kroz sito od 0,063 mm		Ukupni mangan (Mn)

1	2	3	4	5	6
5 d	Gnojivo bazirano na manganu	Proizvod dobiven miješanjem tipova 5 a i 5 c	17 % ukupnog Mn	Oznaka mora uključivati ime komponenti mangana	Ukupni mangan (Mn) Mangan (Mn) topljiv u vodi ako to iznosi najmanje ¼ ukupnog mangana
5 e	Otopina gnojiva baziranog na manganu	Proizvod dobiven otapanjem tipova 5 a i/ili jednog od tipova 5 b u vodi	3 % Mn, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati: (1) ime(na) mineralnog(-ih) aniona (2) ime bilo kojega kelirajućeg agensa, ako je prisutan	Mangan (Mn) topljiv u vodi Kelirani mangan (Mn) ako je prisutan

E.1.6. Molibden

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
6 a	Natrijev molibdat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži natrijev molibdat kao svoj osnovni sastojak	35 % Mo, topljiv u vodi		Molibden (Mo) topljiv u vodi
6 b	Amonijev molibdat	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži amonijev molibdat kao svoj osnovni sastojak	50 % Mo, topljiv u vodi		Molibden (Mo) topljiv u vodi
6 c	Gnojivo bazirano na molibdenu	Proizvod dobiven miješanjem tipova 6 a i 6 b	35 % Mo, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati nazive sastojaka molibdena	Molibden (Mo) topljiv u vodi
6 d	Otopina gnojiva baziranog na manganu	Proizvod dobiven otapanjem tipova 6 a i/ili jednog od tipova 6 b u vodi	3 % Mo, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati naziv(e) sastojaka molibdena	Molibden (Mo) topljiv u vodi

E.1.7. Cink

Br.	Oznaka tipa	Podaci o načinu proizvodnje i osnovnim sastojcima	Minimalni udio hranjivih tvari (maseni postotak) Podaci o izražavanju hranjivih tvari Ostali zahtjevi	Ostali podaci o oznakama tipa	Deklarirani udio hranjivih tvari Oblici i topljivost hranjivih tvari Ostali kriteriji
1	2	3	4	5	6
7 a	Cinkova sol	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži mineralnu sol cinka kao svoj osnovni sastojak	15 % Zn, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati ime mineralnog aniona	Cink (Zn) topljiv u vodi
7 b	Kelirani cink	Proizvod topljiv u vodi, dobiven kemijskim spajanjem cinka s kelirajućim agensom	5 % Zn topljivog u vodi, od čega je najmanje 8/10 deklarirane vrijednosti kelirano	Ime kelirajućeg agensa	Cink (Zn) topljiv u vodi Kelirani cink (Zn)
7 c	Cinkov oksid	Kemijski dobiven proizvod koji sadrži cinkov oksid kao svoj osnovni sastojak	70 % ukupnog Zn Veličina čestica: najmanje 80 % mora proći kroz sito od 0,063 mm		Ukupni cink (Zn)
7 d	Gnojivo bazirano na cinku	Proizvod dobiven miješanjem tipova 7 a i 7 c	30 % ukupnog Zn	Oznaka mora uključivati ime prisutnih komponenti cinka	Ukupni cink (Zn) Cink (Zn) topljiv u vodi ako to iznosi najmanje ¼ ukupnog cinka (Zn)
7 e	Otopina gnojiva baziranog na cinku	Proizvod dobiven otapanjem tipova 7 a i/ili jednog od tipova 7 b u vodi	3 % Zn, topljiv u vodi	Oznaka mora uključivati: (1) ime(na) mineralnog(-ih) aniona (2) ime bilo kojega kelirajućeg agensa, ako je prisutan	Cink (Zn) topljiv u vodi Kelirani cink (Zn) ako je prisutan

E.2. Minimalni udio mikro-hranjivih tvari, maseni postotak gnojiva

E.2.1. Krute ili tekuće smjese mikro-hranjivih tvari

	Kad je mikro-hranjiva tvar prisutna u obliku koji je	
	isključivo mineralan	keliran ili kompleksan
Za mikro-hranjivu tvar:		
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

Minimalne ukupne mikro-hranjive tvari u krutoj smjesi: 5 % mase gnojiva.

Minimalne ukupne mikro-hranjive tvari u tekućoj smjesi: 2 % mase gnojiva.

E.2.2. EZ gnojiva koja sadrže primarne i/ili sekundarne hranjive tvari s mikro-hranjivim tvarima koje se stavljaju u zemlju

	Za usjeve ili travnjake	Za korištenje u hortikulturi
Bor (B)	0,01	0,01
Kobalt (Co)	0,002	—
Bakar (Cu)	0,01	0,002
Željezo (Fe)	0,5	0,02
Mangan (Mn)	0,1	0,01
Molibden (Mo)	0,001	0,001
Cink (Zn)	0,01	0,002

E.2.3. EZ gnojiva koja sadrže primarne i/ili sekundarne hranjive tvari s mikro-hranjivim tvarima za prskanje lišća

Bor (B)	0,010
Kobalt (Co)	0,002
Bakar (Cu)	0,002
Željezo (Fe)	0,020
Mangan (Mn)	0,010
Molibden (Mo)	0,001
Cink (Zn)	0,002

E.3. Popis ovlaštenih kelirajućih i kompleksirajućih agensa za mikro-hranjive tvari:

Sljedeći proizvodi su ovlašteni pod uvjetom da su u skladu sa zahtjevima Direktive 67/548/EEZ ⁽¹⁾ s izmjenama.

E.3.1. Kelirajući agensi ⁽²⁾

Natrijeva, kalijeva ili amonijeva kiselina ili soli:

etilendiamintetraoctene kiseline	EDTA	C ₁₀ H ₁₆ O ₈ N ₂
dietilentriaminpentaoctene kiseline	DTPA	C ₁₄ H ₂₃ O ₁₀ N ₃
[o, o]: etilendiamin-di (o-hidroksifeniloctene) kiseline	EDDHA	C ₁₈ H ₂₀ O ₆ N ₂
[o, p]: etilendiamin-N-(o-hidroksifeniloctene) kiseline-N''-(p-hidroksifeniloctene) kiseline	EDDHA	C ₁₈ H ₂₀ O ₆ N ₂
2-hidroksietilendiamintriocena kiselina	HEEDTA	C ₁₀ H ₁₈ O ₇ N ₂
[o,o]: etilendiamin-di (o-hidroksi-o-metilfeniloctene) kiseline	EDDHMA	C ₂₀ H ₂₄ O ₆ N ₂
[o,p]: etilendiamin-di (o-hidroksi-p-metilfeniloctene) kiseline	EDDHMA	C ₂₀ H ₂₄ O ₆ N ₂
[p,o]: etilendiamin-di (p-hidroksi-o-metilfeniloctene) kiseline	EDDHMA	C ₂₀ H ₂₄ O ₆ N ₂
[2,4]: etilendiamin di-(2-hidroksi-4-karboksifeniloctene) kiseline	EDDCHA	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₀ N ₂
[2,5]: etilendiamin di-(2-karboksi-5-hidroksifeniloctene) kiseline	EDDCHA	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₀ N ₂
[5,2]: etilendiamin di-(5-karboksi-2-hidroksifeniloctene) kiseline	EDDCHA	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₀ N ₂

⁽¹⁾ SL L 196, 16.8.1967., str. 1.

⁽²⁾ Kelirajući agensi moraju se identificirati i kvantificirati prema Europskoj normi EN 13368 dio 1. i dio 2., u mjeri u kojoj ta norma obuhvaća gornje agense.

PRILOG II.

DOZVOLJENA ODSUPANJA

Dozvoljena odstupanja navedena u ovom Prilogu su negativne vrijednosti u masenim postocima.

Dozvoljena odstupanja s obzirom na deklarirani udio hranjive tvari kod različitih tipova EZ gnojiva su sljedeća:

1. **Apsolutna vrijednost anorganskih jednostavnih gnojiva s primarnim hranjivim tvarima u masenim postocima, izražena kao N, P₂O₅, K₂O, MgO, Cl**

1.1. *Dušična gnojiva*

kalcijev nitrat	0,4
kalcij-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 %	0,8
— više od 32 %	0,6
amonijev sulfat-nitrat	0,8
magnezijev sulfonitrat	0,8
magnezij-amonijev nitrat	0,8
urea	0,4
suspencija kalcijevog nitrata	0,4
otopina dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	0,4
suspencija dušičnog gnojiva s urea formaldehidom	0,4
urea-amonijev sulfat	0,5
otopina dušičnog gnojiva	0,6
otopina amonijevog nitrata i uree	0,6

1.2. *Fosfatna gnojiva*

Thomasova šljaka:

— deklaracija izražena u rasponu od masenih 2 %	0,0
— deklaracija izražena kao jedan broj	1,0

Ostala fosfatna gnojiva

P ₂ O ₅ otopljen u:	(broj gnojiva u Prilogu I.)	
— mineralnoj kiselini	(3, 6, 7)	0,8
— mravljoj kiselini	(7)	0,8
— neutralnom amonijevom citratu	(2a, 2b, 2c)	0,8
— alkalnom amonijevom citratu	(4, 5, 6)	0,8
— vodi	(2a, 2b, 3)	0,9
	(2c)	1,3

1.3. *Kalijeva gnojiva*

kainit	1,5
obogaćena kainitna sol	1,0
kalijev klorid:	
— do i uključujući 55 %	1,0
— više od 55 %	0,5
kalijev klorid koji sadrži magnezijevu sol	1,5
kalijev sulfat	0,5
kalijev sulfat koji sadrži magnezijevu sol	1,5

1.4. *Ostale komponente*

klorid	0,2
--------	-----

2. **Anorganska složena gnojiva s primarnim hranjivim tvarima**2.1. *Elementi hranjivih tvari*

N	1,1
P ₂ O ₅	1,1
K ₂ O	1,1

2.2. *Ukupni negativni otkloni od deklarirane vrijednosti*

binarna gnojiva	1,5
trojna gnojiva	1,9

3. **Sekundarne hranjive tvari u gnojivima**

S obzirom na deklarirani udio kalcija, magnezija, natrija i sumpora dozvoljena odstupanja su četvrtina deklariranih udjela ovih hranjivih tvari do maksimuma od 0,9 % u apsolutnim uvjetima 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. **Mikro-hranjive tvari u gnojivima**

S obzirom na deklarirani udio mikro-hranjivih tvari dozvoljena odstupanja su:

- 0,4 % u apsolutnim uvjetima za udio veći od 2 %,
- jedna petina deklarirane vrijednosti za udio koji ne prelazi 2 %.

S obzirom na deklarirani udio različitih oblika dušika ili deklarirane otopine fosfornog pentoksida dozvoljeno odstupanje je jedna desetina ukupnog udjela tih hranjivih tvari s maksimumom od 2 % masenih, pod uvjetom da ukupni udio te hranjive tvari ostane unutar granica određenih u Prilogu I. i gore navedenih odstupanja.

PRILOG III.

TEHNIČKE ODREDBE ZA AMONIJSKO NITRATNA GNOJIVA S VISOKIM UDJELOM DUŠIKA**1. Karakteristike i ograničenja za jednostavna amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika****1.1. Poroznost (zadržavanje ulja)**

Zadržavanje ulja gnojiva, koje prvo mora proći kroz dva termalna ciklusa na temperaturi raspona od 25 do 50 °C i biti u skladu s odredbama dijela 2. odjeljka 3. ovog Priloga, ne smije prelaziti 4 % masenih.

1.2. Zapaljivi sastojci

Maseni postotak zapaljivog materijala mjerenog kao ugljik ne smije prelaziti 0,2 % kod gnojiva čiji je udio dušika najmanje 31,5 % masenih i ne smije prelaziti 0,4 % kod gnojiva čiji je udio dušika najmanje 28 %, ali manje od 31,5 % masenih.

1.3. pH

Otopina od 10 g gnojiva u 100 ml vode mora imati pH od najmanje 4,5.

1.4. Analiza veličine čestica

Najviše 5 % mase gnojiva mora proći kroz sito s otvorom od 1 mm, a najviše do 3 % mase mora proći kroz sito s otvorom od 0,5 mm.

1.5. Klor

Maksimalni udio klora određen je s 0,02 % masenih.

1.6. Teški metali

Teški metali se ne smiju dodavati namjerno i svaki njihov trag koji se pojavi u procesu proizvodnje ne smije prelaziti granicu koju je odredila Komisija.

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

Za ostale teške metale granice nisu određene.

2. Opis ispitivanja otpornosti na detonaciju s obzirom na amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika

Ispitivanje se mora provesti na reprezentativnom uzorku gnojiva. Prije ispitivanja otpornosti na detonaciju, cjelokupna masa uzorka mora pet puta proći kroz termički proces i biti u skladu s odredbama dijela 3 odjeljka 3 ovog Priloga.

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

- čelična bešavna cijev,
- duljina cijevi: najmanje 1 000 mm,
- nominalni vanjski promjer: najmanje 114 mm,
- nominalna debljina stijenki: najmanje 5 mm,
- dodatni generator: tip i masa odabranog dodatnog generatora mora biti takva da maksimizira pritisak detonacije koji se primjenjuje na uzorak kako bi se odredila njegova osjetljivost na transmisiju detonacije,
- temperatura ispitivanja: 15-25 °C,
- olovni cilindri za otkrivanje detonacije: promjera 50 mm i visine 100 mm,

- postavljeni u razmacima od 150 mm, podržavajući cijev vodoravno. Ispitivanje se mora provesti dvaput. Ispitivanje se smatra zaključenim ako su u oba ispitivanja jedan ili više podržavajućih glavnih cilindara bili zdrobljeni manje od 5 %.

3. **Metode provjeravanja sukladnosti s ograničenjima određenima u Prilozima III-1. i III-2.**

Metoda 1.

Metode primjene termalnih ciklusa

1. **Opseg i područje primjene**

Ovaj dokument definira postupke primjene termalnih ciklusa prije izvođenja ispitivanja zadržavanja ulja kod jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika i ispitivanja otpornosti na detonaciju za oba tipa, jednostavna i složena amonijsko nitratna gnojiva s visokim udjelom dušika.

Smatra se da metode zatvorenih termalnih ciklusa, kako je opisano u ovom odjeljku, dostatno oponašaju uvjete koji se moraju uzeti u obzir unutar područja primjene glave II., poglavlja IV., ipak, te metode ne moraju nužno oponašati sve uvjete koji nastaju tijekom transporta i skladištenja.

2. **Termalni ciklusi iz Priloga III-1.**

2.1. *Područje primjene*

Ovaj postupak je za termalni ciklus koji se provodi prije određivanja zadržavanja ulja u gnojivu.

2.2. *Načelo i definicija*

U Erlenmeyerovoj tikvici zagrijati uzorak sa sobne temperature na 50 °C i zadržati na toj temperaturi u razdoblju od dva sata (stabilizirati na 50 °C). Odmah zatim treba ohladiti uzorak dok se ne postigne temperatura od 25 °C i zadržati tu temperaturu dva sata (stabilizirati na 25 °C). Kombinacija uzastopnih stabiliziranja na 50 °C i na 25 °C formira jedan termalni ciklus. Nakon što je bio podvrgnut dvama termalnim ciklusima, ispitni uzorak drži se na temperaturi od 20 ± 3 °C za određivanje vrijednosti zadržavanja ulja.

2.3. *Oprema*

Uobičajena laboratorijska oprema, posebno:

- vodene kupelji s temperaturom postavljenom na $25 (\pm 1)$ i $50 (\pm 1)$ °C,
- Erlenmeyerove tikvice s individualnim kapacitetom od 150 ml.

2.4. *Postupak*

Staviti svaki ispitni uzorak od $70 (\pm 5)$ grama u Erlenmeyerovu tikvicu koju se zapečati čepom.

Micati svaku tikvicu svaka dva sata iz kupke od 50 °C u kupku od 25 °C i obratno.

Zadržavati vodu u svakoj kupki na stalnoj temperaturi i pokretati ju snažnim miješanjem kako bi bili sigurni da će razina vode biti iznad razine uzorka. Zaštititi čep od kondenziranja štitnikom od pjenaste gume.

3. **Termalni ciklusi koji se koriste za Prilog III-2.**

3.1. *Područje primjene*

Ovaj postupak je za termalni ciklus koji se provodi prije izvođenja ispitivanja sposobnosti detonacije.

3.2. *Načelo i definicija*

U vodonepropusnoj posudi zagrijati uzorak sa sobne temperature na 50 °C i zadržati na toj temperaturi u razdoblju od jednog sata (stabilizirati na 50 °C). Odmah zatim treba ohladiti uzorak dok se ne postigne temperatura od 25 °C i zadržati tu temperaturu jedan sat (stabilizirati na 25 °C). Kombinacija uzastopnih zagrijavanja na 50 °C i na 25 °C formira jedan termalni ciklus. Nakon što je bio podvrgnut dvama termalnim ciklusima, ispitni uzorak drži se na temperaturi od 20 ± 3 °C u očekivanju izvođenja ispitivanja sposobnosti detonacije.

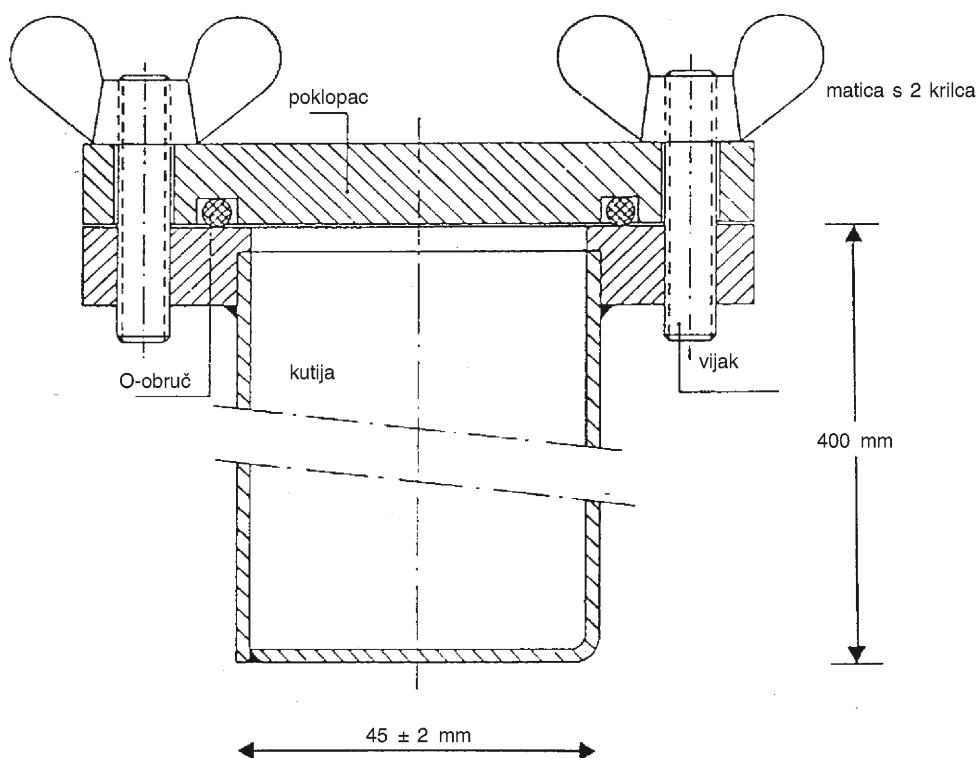
3.3. Oprema

- Vodena kupelj s temperaturom postavljenom od 20 do 51 °C s minimalnom brzinom zagrijavanja i hlađenja od 10 °C/h ili dvije vodene kupelji, jedna s temperaturom postavljenom na 20 °C, a druga na 51 °C. Voda u kupeljima se mora stalno miješati; volumen kupelji mora biti dovoljno velik da jamči veliku cirkulaciju vode.
- Nehrdajuća čelična kutija, sasvim vodonepropusna i s termoelementom u središtu. Vanjska širina kutije je 45 (± 2) mm, a debljina stijenki je 1,5 mm (vidjeti sliku 1.). Visina i duljina kutije može se odabrati kako bi odgovarala dimenzijama kade s vodom, npr. duljina 600 mm, visina 400 mm.

3.4. Postupak

Staviti količinu gnojiva dovoljnu za jednu detonaciju u kutiju i zatvoriti poklopac. Staviti kutiju u vodenu kupelj. Zagrijati vodu na 51 °C i izmjeriti temperaturu u središtu gnojiva. Jedan sat nakon što je temperatura u središtu dosegla 50 °C, ohladiti vodu. Jedan sat nakon što je temperatura u središtu dosegla 25 °C, zagrijati vodu kako bi započeo drugi ciklus. U slučaju dvije vodene kupelji, premjestiti kutiju u drugu kadu nakon svakog razdoblja zagrijavanja/hlađenja.

Slika 1.



Metoda 2.

Određivanje zadržavanja ulja

1. Opseg i područje primjene

Ovaj dokument definira postupak za određivanje zadržavanja ulja jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika.

Metoda je primjenljiva i na kugličasta i na granulirana gnojiva koja ne sadrže materijale topljive u ulju.

2. Definicija

Zadržavanje ulja u gnojivu: količina ulja koju zadrži gnojivo, određena pod specifičnim uvjetima postupka, i izražena u masenim postocima.

3. Načelo

Potpuno uranjanje ispitnog uzorka u plinsko ulje u određenom razdoblju, nakon čega slijedi cijeđenje viška ulja u određenim uvjetima. Mjerenje rasta mase ispitnog uzorka.

4. Reagens

Plinsko ulje

Maksimum viskoznosti: 5 mPas na 40 °C

Gustoća: 0,8 do 0,85 g/ml na 20 °C

Udio sumpora: ≤ 1,0 % (m/m)

Pepeo: ≤ 0,1 % (m/m)

5. Oprema

Uobičajena laboratorijska oprema, i:

5.1. Vaga koja može mjeriti masu uz točnost od 0,01 g.

5.2. Čaše kapaciteta 500 ml.

5.3. Lijevak, od plastičnih materijala, po mogućnosti s cilindričnim stjenkama na gornjem dijelu, promjera otprilike 200 mm.

5.4. Sito za ispitivanje, s rupicama 0,5 mm, koje odgovara lijevku (5.3.).

Napomena: Veličina lijevka i sita je takva da omogućuje samo nekolicini granula da budu jedna iznad druge, a ulje se može lako cijediti.

5.5. Filter-papir, snažnog filternog djelovanja, krepiran, mekan, mase 150 g/m².

5.6. Apsorbirajući papir (laboratorijske čistoće).

6. Postupak

6.1. Provede se dva individualna postupka brzo jedan za drugim na različitim dijelovima istog ispitnog uzorka.

6.2. Odstraniti čestice manje od 0,5 mm koristeći sito (5.4.). Izvagati uz točnost od 0,01 g otprilike 50 g uzorka u čaši (5.2.). Dodati dovoljnu količinu plinskog ulja (odjeljak 4.) kako bi se potpuno prekrile kuglice i pažljivo miješati kako bi se omogućilo da površine svih kuglice budu potpuno mokre. Pokriti čašu sa satnim staklom i ostaviti da stoji jedan sat na 25 (± 2) °C.

6.3. Filtrirati cjelokupni sadržaj čaše kroz lijevak (5.3.) koji sadrži sito za ispitivanje (5.4.). Dopustiti dijelu koji se zadržao u situ da tamo ostane jedan sat kako bi se većina preostalog ulja mogla iscijediti.

6.4. Staviti dva lista filter-papira (5.5.) (oko 500 × 500 mm) jedan na drugoga na glatkoj površini; saviti četiri ruba oba filter-papira prema gore na širinu od otprilike 40 mm kako bi se spriječilo da se kuglice otkotrljaju. Staviti dva sloja apsorbirajućeg papira (5.6.) u središte tih filter-papira. Preliti cjelokupni sadržaj čaše (5.4.) preko apsorbirajućih papira i raširiti kuglice u jednakoj količini mekanom, plosnatom četkom. Nakon dvije minute podići jednu stranu papira kako bi se kuglice pomaknule na filter-papire koji se nalaze ispod te ih četkom raširiti preko njih u jednakoj količini. Staviti još jedan list filter-papira, također s rubovima okrenutima prema gore, na uzorak i kotrljati kuglice između filter-papira kružnim pokretima, uz malo pritiska. Stati nakon svakih osam kružnih pokreta kako bi podigli suprotne krajeve filter-papira i vratili u središte kuglice koje su se otkotrljale na obode. Treba se držati sljedećeg postupka: napraviti četiri kompletna kružna pokreta, najprije u smjeru kazaljke sata, a nakon toga u suprotnom smjeru. Nakon toga otkotrljati kuglice natrag prema središtu, kako je opisano iznad. Ovaj postupak treba se provesti tri puta (24 kružna pokreta, rubovi dvaput podignuti). Pažljivo staviti novi list filter-papira između donjeg lista i onoga iznad i pustiti da se kuglice otkotrljaju na novi list podižući rubove gornjeg lista. Pokriti kuglice s novim listom filter-papira i ponoviti isti postupak, kako je opisano iznad. Odmah nakon kotrljanja, isuti kuglice u tariranu posudu i ponovno izvagati do točnosti 0,01 g kako bi odredili masu količine preostalog plinskog ulja.

6.5. Ponavljanje postupka kotrljanja i ponovnog vaganja

Ako količina preostalog plinskog ulja u obroku bude veća od 2 grama, staviti dio na novi komplet filter-papira i ponoviti postupak kotrljanja, podižući uglove u skladu s odjeljkom 6.4. (dva puta osam kružnih pokreta, podižući jednom). Nakon toga ponovno izvagati taj dio.

7. Izražavanje rezultata

7.1. Metoda izračunavanja i formula

Zadržavanje ulja, iz svakog određivanja (6.1.) izraženo kao maseni postotak prosijanog ispitnog uzorka, izražava se jednadžbom:

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

gdje je:

m_1 masa, u gramima, prosijanog ispitnog dijela (6.2.),

m_2 masa, u gramima, u skladu s odjeljkom 6.4. ili 6.5. u odnosu na rezultat zadnjeg vaganja.

Kao rezultat uzima se aritmetička sredina dva pojedinačna određivanja.

Metoda 3.

Određivanje zapaljivih sastojaka

1. Opseg i područje primjene

Ovaj dokument definira postupak određivanja zapaljivih udjela kod jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika.

2. Načelo

Ugljični dioksid proizveden anorganskim punilima unaprijed se odstranjuje kiselinom. Organske tvari oksidiraju djelovanjem mješavine kromove kiseline/sumpore kiseline. Nastali ugljični dioksid apsorbira se u otopini barijevog hidroksida. Talog se otapa u otopini hidrokloridne kiseline i mjeri se dodatnim titriranjem s otopinom natrijevog hidroksida.

3. Reagensi

3.1. Kromov (VI) trioksid Cr_2O_3 analitičke čistoće;

3.2. Sumporna kiselina, 60 % volumnih: izliti 360 ml vode u laboratorijsku posudu od 1 litre i pažljivo dodati 640 ml sumporne kiseline (gustoća na 20 °C = 1,83 g/ml).

3.3. Srebrni nitrat: otopina 0,1 mol/l.

3.4. Barijev hidroksid

Izvagati 15 g barijevog hidroksida $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ i potpuno otopiti u vrućoj vodi. Ohladiti i premjestiti u bocu od jedne litre. Napuniti do oznake i promiješati. Filtrirati kroz naborani filter-papir.

3.5. Hidrokloridna kiselina: standardna otopina 0,1 mol/l.

3.6. Natrijev hidroksid: standardna otopina 0,1 mol/l.

3.7. Bromfenol plavo: otopina od 0,4 g po litri u vodi.

3.8. Fenoltalein: otopina od 0,2 g po litri u 60 volumnih % etanola.

3.9. Smjesa natrijevog i kalcijevog hidroksida: dimenzije čestica oko 1,0 do 1,5 mm.

3.10. Demineralizirana voda, svježe prokuhana, kako bi se odstranio ugljični dioksid.

4. Oprema

4.1. Standardna laboratorijska oprema, a posebno:

— filter lončić s pločom od sinteriranog stakla kapaciteta 15 ml; promjer ploče: 20 mm; ukupna visina: 50 mm; poroznost 4 (promjer pore od 5 do 15 μm),

— čaša od 600 ml.

4.2. Komprimirani dušik.

4.3. Oprema koju čine sljedeći dijelovi sastavljeni, ako je moguće, pomoću kuglastih utora (vidjeti sliku 2.).

4.3.1. Apsorpcijska cijev A duljine oko 200 mm i 30 mm u promjeru napunjena sa smjesom natrijevog hidroksida i vapna (3.9.), drži se na jednom mjestu sa zatvaračima od staklene vune.

4.3.2. Reakcijska tikvica B od 500 ml, s drškom sa strane i s okruglim dnom.

4.3.3. Vigreuxova destilacijska kolona duga oko 150 mm (C").

4.3.4. Hladilo dvostruke površine C, dugo 200 mm.

4.3.5. Drechselova boca D koja služi za hvatanje svakog viška kiseline koji može prekomjerno destilirati.

4.3.6. Ledena kupelj E za hlađenje Drechselove boce.

4.3.7. Dvije posude za apsorpciju F1 i F2, 32 do 35 mm u promjeru, čiji razvodnik plina sadrži disk od sinteriranog stakla slabe poroznosti od 10 mm.

4.3.8. Sisaljka i uređaj za reguliranje usisavanja G koji sadrži komad stakla u obliku slova T umetnutog u sklop, čija je slobodna drška povezana gumenom cijevi s finom kapilarnom cijevi i učvršćena vijčanim spojnica.

Upozorenje: Uporaba kipuće otopine kromove kiseline u uređaju pod smanjenim pritiskom je opasna i zahtijeva odgovarajuće mjere opreza.

5. Postupak

5.1. Uzorak za analizu

Izvagati otprilike 10 g amonijevog nitrata uz točnost od 0,001 g.

5.2. Uklanjanje karbonata

Staviti uzorak za analizu u reakcijsku posudu B. Dodati 100 ml H_2SO_4 (3.2.). Kuglice se tope oko 10 minuta na sobnoj temperaturi. Sastaviti aparaturu kako je prikazano na slici: spojiti jedan kraj apsorpcijske cijevi (A) na izvor dušika (4.2.) preko nepovratnog ventila pod tlakom 5 do 6 mm žive, a drugi kraj na doljevnu cijev koja ulazi u reakcijsku posudu. Postaviti Vigreuxovu destilacijsku kolonu (C) i kondenzator (C) sa zalihama ohlađene vode na mjesto. Podesiti dušik tako da osigurava umjereni protok kroz otopinu, dovesti otopinu do točke vrenja i zagrijavati dvije minute. Na kraju tog dijela procesa ne bi se više trebalo pjeniti. Ako se pjeni, nastaviti zagrijavanje još 30 minuta. Pustiti da se otopina hladi najmanje 20 minuta i da kroz nju teče dušik.

Završiti sastavljanje aparature kako je prikazano na slici spajajući cijev hladila na Drechselovu bocu (D) i bocu na posude za apsorpciju F1 i F2. Dušik mora nastaviti prolaziti kroz otopinu tijekom operacije sastavljanja. Snažno uvesti 50 ml otopine barijevog hidroksida (3.4.) u svaku posudu za apsorpciju (F1 i F2).

Pustiti da tekućina s dušikom vrije oko 10 minuta. Otopina mora ostati bistra u apsorberima. Ako do toga ne dođe, postupak uklanjanja karbonata mora se ponoviti.

5.3. Oksidacija i apsorpcija

Nakon izvlačenja dušične dovodne cijevi, brzo uvesti 20 grama kromnog trioksida (3.1.) i 6 ml otopine srebrnog nitrata (3.3.) preko bočnog odvojka reakcijske posude (B). Spojiti uređaj na vakum sisaljku i podesiti protok dušika tako da stabilizirani tok plinskih mjehurića prolazi kroz apsorbere od sinteriranog stakla F1 i F2.

Grijati reakcijsku tikvicu (B) dok tekućina ne zakipi i pustiti da kipi sat i pol ⁽¹⁾. Može biti nužno podesiti usisni ventil (G) koji kontrolira protok dušika, jer je moguće da barijev karbonat nataložen tijekom ispitivanja može blokirati diskove od sinteriranog stakla. Djelovanje je zadovoljavajuće kad otopina barijevog hidroksida u apsorberu F2 ostane bistra. U suprotnom treba ponoviti ispitivanje. Zaustaviti zagrijavanje i rastaviti uređaj. Oprati sve razvodnike (3.10.) i iznutra i izvana kako bi se odstranio barijev hidroksid i sabirnu vodu ispirati u odgovarajućem apsorberu. Postaviti razvodnike jedan iza drugoga u čašu od 600 ml, koja će se i dalje koristiti za određivanje.

Brzo filtrirati pod vakuumom najprije sadržaj apsorbera F2, a zatim apsorbera F1, koristeći filter lončić od sinteriranog stakla. Skupiti istaloženo uz ispiranje apsorbera vodom (3.10.) i oprati lončić u 50 ml te iste vode. Staviti lončić u čašu od 600 ml i dodati oko 100 ml kipuće vode (3.10.). Uliti 50 ml kipuće vode u svaki apsorber i pustiti dušik kroz razvodnike 5 minuta. Pomiješati tu vodu s onom iz čaše. Ponoviti postupak još jednom kako bi bili sigurni da su razvodnici temeljito isprani.

5.4. Mjerenje karbonata koji potječu iz organskog materijala

Dodati pet kapi fenolftaleina (3.8.) sadržaju čaše. Otopina postaje crvena. Dodavati hidrokloridnu kiselinu (3.5.) kap po kap dok ružičasta boja posve ne nestane. Dobro miješati otopinu u čaši kako bi provjerili da se ružičasta boja neće ponovno pojaviti. Dodati pet kapi bromfenol - plavo (3.7.) i titrirati hidrokloridnom kiselinom (3.5.) dok otopina ne postane žuta. Dodati još 10 ml hidrokloridne kiseline.

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

Pustiti da se ohladi i ponovno titrirati s otopinom natrijevog hidroksida (3.6.).

6. Slijepa proba

Provesti slijepu probu koristeći isti postupak i koristeći iste količine svih reagensa.

7. Izražavanje rezultata

Udio zapaljivih sastojaka (C), izražen kao ugljik, kao maseni postotak uzorka, očituje se formulom:

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

gdje je:

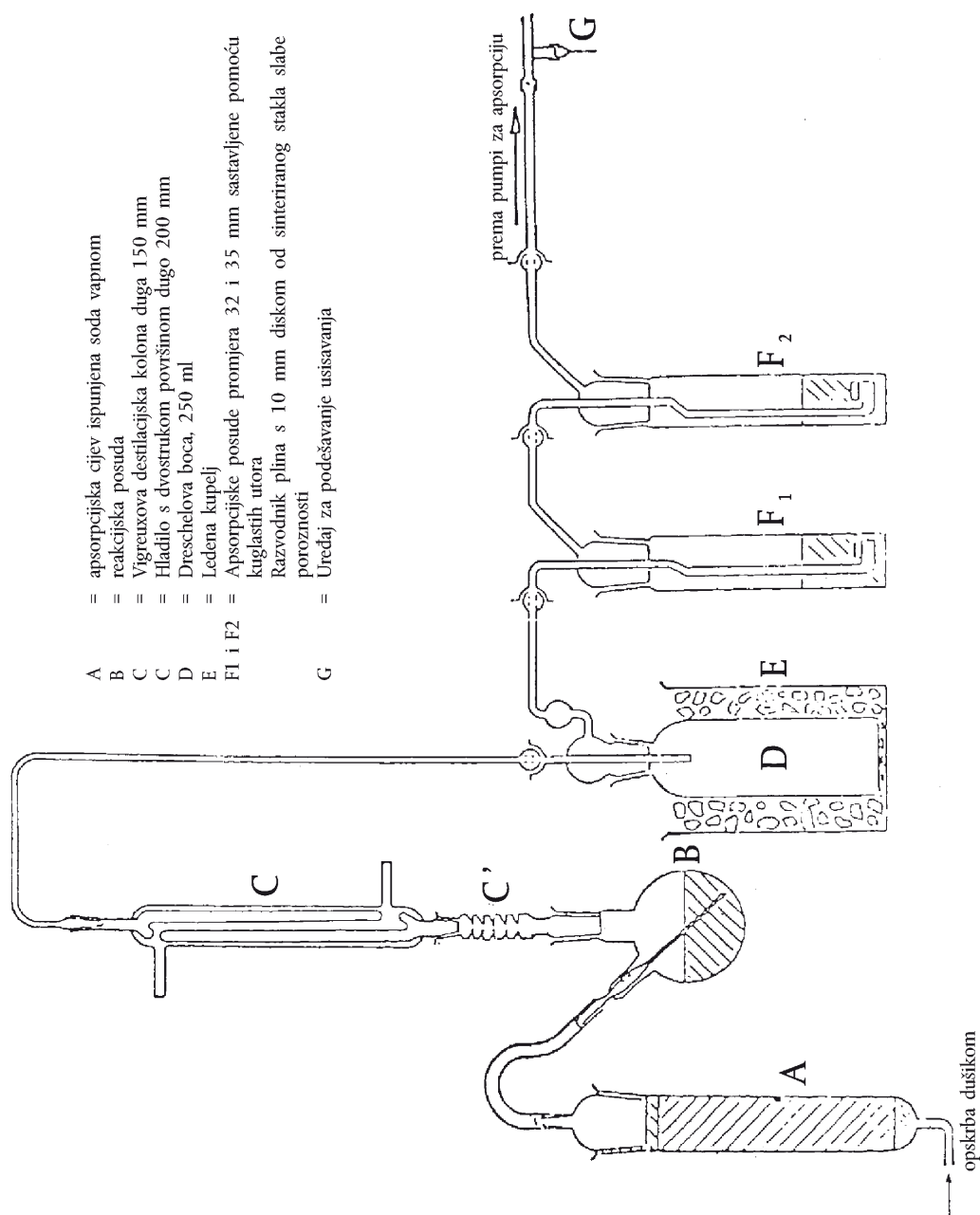
E = masa ispitnog uzorka u gramima

V₁ = ukupni volumen od 0,1 mol/l hidrokloridne kiseline u ml, dodane nakon promjene boje fenolftaleina,

V₂ = volumen od 0,1 mol/l otopine natrijevog hidroksida u ml koji se koristi za ponovno titriranje.

⁽¹⁾ Vrijeme reakcije od sat i pol dovoljno je za većinu organskih supstanci uz prisutnost katalizatora srebrnog nitrata.

Slika 2.



Metoda 4.

Određivanje pH vrijednosti

1. Opseg i područje primjene

Ovaj dokument definira postupak mjerenja pH vrijednosti kod jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom 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 kalijeveg dihidrogen ortofosfata (KH_2PO_4) u otprilike 400 ml vode. Nakon toga otopiti $35 \pm 0,01$ grama dinatrijevog hidrogen ortofosfata (Na_2HPO_4) u otprilike 400 ml vode. Dvije otopine bez gubitka premjestiti u tikvicu od 1 000 ml, napuniti do oznake i izmiješati. Ovu otopinu držati u hermetičkoj posudi.

3.2. *Pufer otopina, pH 4,00 na 20 °C*

Otopiti $10,21 \pm 0,01$ grama kalijeveg hidrogen ftalata ($\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$) u vodi, bez gubitka premjestiti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml, napuniti do oznake i izmiješati.

Ovu otopinu držati u hermetičkoj posudi.

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

4. **Oprema**

pH-metar, opremljen staklenom i kalomel elektrodom ili njihovim ekvivalentom, osjetljivosti 0,05 pH jedinica.

5. **Postupak**

5.1. *Kalibracija pH-metra*

Kalibrirati pH-metar (4) na temperaturi od $20 (\pm 1) ^\circ\text{C}$, koristeći pufer otopine (3.1.), (3.2.) ili (3.3.). Pustiti polagano struju dušika na površinu otopine i tako je zadržati tijekom ispitivanja.

5.2. *Određivanje*

Izliti 100,0 ml vode na $10 (\pm 1)$ grama uzorka u čaši od 250 ml. Odstraniti netopljive dijelove filtriranjem, pretakanjem ili centrifugiranjem tekućine. Izmjeriti pH vrijednost bistre otopine na temperaturi od $20 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ u skladu s istim postupkom kao i kod kalibracije pH-metra.

6. **Izražavanje rezultata**

Izraziti rezultate u pH jedinicama, do najbliže 0,1 jedinice, i navesti korištenu temperaturu.

Metoda 5.

Određivanje veličine čestica

1. **Opseg i područje primjene**

Ovaj dokument definira postupak ispitnog prosijavanja kod jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika.

2. **Načelo**

Ispitni uzorak prosijava se kroz snop od tri sita, ručno ili mehanički. Masa preostala na svakom situ bilježi se, a postotak materijala koji prođe kroz odgovarajuće sito mora se izračunati.

3. **Oprema**

3.1. Sita promjera 200 mm od isprepletene žice s otvorima od 2,0 mm, 1,0 mm i 0,5 mm standardnih dimenzija. Jedan poklopac i jedan prihvatnik za sita.

3.2. Vaga koja može izvagati najmanje 0,1 gram.

3.3. Mehanička tresilica (ako je dostupna) koja je u stanju izvoditi i okomite i vodoravne pokrete na ispitnom uzorku.

4. **Postupak**

4.1. Uzorak podijeliti na dijelove od otprilike 100 grama.

4.2. Izvagati jedan od tih dijelova do točnosti od 0,1 grama.

4.3. Složiti snop sita uzlaznim redom; prijemnik, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm i postaviti izvagani ispitni dio na gornje sito. Staviti poklopac na vrh snopa sita.

4.4. Protresti ručno ili strojno, koristeći i okomite i vodoravne pokrete, a ako se to radi ručno, povremeno lagano udariti. Nastaviti s ovim postupkom 10 minuta ili dok količina koja prođe kroz svako sito u jednoj minuti bude manja od 0,1 grama.

4.5. Odstraniti sita iz snopa, sakupiti preostali materijal i lagano ga iščerkati sa stražnje strane sita mekanom četkom, ako je potrebno.

4.6. Izvagati materijal preostao na svakom situ, kao i onaj skupljen na prijemniku, do količine najbliže 0,1 gramu.

5. Provjera rezultata

5.1. Mase pretvoriti u postotke ukupnih iznosa (ne iz prvotnog izračuna).

Izračunati postotak u prihvatnom dijelu (tj. $< 0,5$ mm): A %

Izračunati postotak preostao na situ od 0,5 mm: B %

Izračunati postotak prolaza 1,0 mm, tj. (A + B) %

Zbroj iznosa masa trebao bi biti unutar 2 % uzete početne mase.

5.2. Moraju se provesti najmanje dvije odvojene analize i individualni rezultati za A ne smiju se razlikovati više od 1,0 % apsolutno, a za B više od 1,5 % apsolutno. Ako nije tako, ponoviti ispitivanje.

6. Izražavanje rezultata

Prijaviti srednju vrijednost ovih dviju vrijednosti dobivenih za A s jedne strane i za A + B s druge.

Metoda 6.

Određivanje udjela klora (kao kloridnog iona)

1. Opseg i područje primjene

Ovaj dokument definira postupak određivanja udjela klora (kao kloridnog iona) kod čistih amonijsko-nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika.

2. Načelo

Kloridni ioni otopljeni u vodi određuju se potencimetrijskim titranjem sa srebrnim nitratom u kiselom mediju.

3. Reagensi

Destilirana ili demineralizirana voda, bez kloridnih iona.

3.1. Aceton p.a.

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

3.3. 0,1 mol/l standardne otopine srebrnog nitrata. Pohraniti ovu otopinu u bocu od smeđeg stakla.

3.4. 0,004 mol/l standardne otopine srebrnog nitrata – pripremiti otopinu neposredno prije upotrebe.

3.5. 0,1 mol/l standardne referentne otopine kalijevog klorida. 3,7276 grama kalijevog klorida analitičke čistoće, do točnosti od 0,1 mg, koji je prije toga bio sušen jedan sat u sušioniku na $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ohlađen u eksikatoru na sobnu temperaturu. Otopiti u malo vode, bez gubitka premjestiti otopinu u standardnu tikvicu od 500 ml, razrijediti do oznake i izmiješati.

3.6. 0,004 mol/l standardne referentne otopine kalijevog klorida – pripremiti otopinu neposredno prije upotrebe.

4. Oprema

4.1. Potencijometar sa srebrno indiciranom elektrodom i referentnom kalomel elektrodom, osjetljivosti 2 mV, u rasponu – 500 do + 500 mV.

4.2. Premosnik, koji sadrži zasićenu otopinu kalijevog nitrata, spojen na kalomel elektrodu (4.1.), na krajevima učvršćen s poroznim čepovima.

4.3. Magnetska miješalica, sa štapićem obloženim teflonom.

4.4. Mikrobireta s fino zašiljenim vrhom, podijeljena na dijelove od 0,01 ml.

5. Postupak

5.1. Standardizacija otopine srebrnog nitrata

Uzeti 5,00 ml i 10,00 ml standardne referentne otopine kalijevog klorida (3.6.) i staviti u dvije laboratorijske čaše uobičajenog kapaciteta (npr. 250 ml). Nakon toga provesti titriranje sadržaja svake čaše.

Dodati 5 ml otopine nitratne kiseline (3.2.), 120 ml acetona (3.1.) i količinu vode dostatnu da cjelokupni volumen podigne do otprilike 150 ml. Staviti magnetsku miješalicu (4.3.) u čašu i pokrenuti miješalicu. Uvesti srebrnu elektrodu (4.1.) i slobodni kraj prenosnika (4.2.) u otopinu. Spojiti elektrode na potenciometar (4.1.) i nakon utvrđivanja nule na uređaju, zabilježiti vrijednost početnog potencijala.

Pomoću mikrobirete (4.4.) titrirati s 4 ili 9 ml otopine srebrnog nitrata koji odgovara standardnoj referentnoj otopini kalijevog klorida koji se koristi. Nastaviti dodavanje obroka od 0,1 ml za 0,004 mol/l otopine i obroka od 0,05 ml za 0,1 mol/l otopine. Nakon svakog dodavanja, pričekati da se potencijal stabilizira.

U prva dva stupca u tablici unijeti volumene i odgovarajuće potencijale.

U treći stupac tablice unijeti uzastopne poraste ($\Delta_1 E$) potencijala E. U četvrti stupac unijeti razlike ($\Delta_2 E$), pozitivne ili negativne između porasta potencijala ($\Delta_1 E$). Kraj titranja odgovara dodavanju obroka od 0,1 ili 0,05 ml (V_1) otopine srebrnog nitrata koja daje maksimalnu vrijednost $\Delta_1 E$.

Kako bi izračunali točni volumen (V_{eq}) otopine srebrnog nitrata koji odgovara kraju reakcije, treba koristiti formulu:

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

gdje je:

V_0 je ukupni volumen, u ml, otopine srebrnog nitrata, trenutno niži od volumena koji daje maksimalni porast vrijednosti $\Delta_1 E$,

V_1 je volumen, u ml, zadnjeg dodanog obroka otopine srebrnog nitrata (0,1 ili 0,05 ml),

b je posljednja pozitivna vrijednost $\Delta_2 E$,

B je zbroj apsolutnih vrijednosti svih posljednjih pozitivnih vrijednosti $\Delta_2 E$ i prva negativna vrijednost $\Delta_2 E$ (vidjeti primjer u tablici 1.).

5.2. Slijepa proba

Provesti slijepu probu i uzeti u obzir kod izračunavanja krajnjeg rezultata.

Rezultat V_4 slijepa probe na reagensima u ml, prikazana je formulom:

$$V_4 = 2V_3 - V_2$$

gdje je:

V_2 vrijednost točnog volumena (V_{eq}) otopine srebrnog nitrata koji odgovara titriranju 10 ml standardne referentne otopine kalijevog klorida, u ml.

V_3 vrijednost točnog volumena (V_{eq}) otopine srebrnog nitrata koji odgovara titriranju 5 ml standardne referentne otopine kalijevog klorida, u ml.

5.3. Provjera ispitivanja

Slijepa proba može istodobno poslužiti kao provjera da aparatura zadovoljava funkciju i da se postupak ispitivanja točno provodi.

5.4. *Određivanje*

Uz točnost od 0,01 g uzeti uzorke u rasponu od 10 do 20 grama. Tu količinu staviti u čašu od 250 ml. Dodati 20 ml vode, 5 ml otopine nitrane kiseline (3.2.), 120 ml acetona (3.1.), i količinu vode dostatnu da cjelokupni volumen bude otprilike 150 ml.

Staviti štapić magnetske miješalice (4.3.) u čašu, čašu na miješalicu i pokrenuti miješalicu. Uvesti srebrnu elektrodu (4.1.) i slobodni kraj prenosnika (4.2.) u otopinu. Spojiti elektrode na potencijometar (4.1.), i nakon određivanja nule na uređaju, zabilježiti vrijednost početnog potencijala.

Pomoću mikrobirete (4.4.) titrirati otopinom srebrnog nitrata, dodavanjem po 0,1 ml. Nakon svakog dodavanja, pričekati da se potencijal stabilizira.

Nastaviti titriranje, kako je naznačeno u 5.1., počevši od četvrtog stavka: „U prva dva stupca u tablici unijeti volumene i odgovarajuće potencijale. ...”

6. **Izražavanje rezultata**

Izraziti rezultat analize kao postotak klora koji se nalazi u uzorku danom na analizu. Izračunati postotak udjela klora (Cl) pomoću formule:

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

gdje je:

T koncentracija otopine srebrnog nitrata koja se koristi, u mol/l,

V_4 vrijednosti slijepe probe, u ml,

V_5 vrijednost V_{eq} u ml, koja odgovara određenju (5.4),

m masa ispitnog uzorka u gramima.

Tablica 1.: Primjer

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

Metoda 7.

Određivanje bakra1. **Opseg i područje primjene**

Ovaj dokument definira postupak određivanja bakra kod jednostavnih amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika.

2. **Načelo**

Uzorak se otopi u razrijeđenoj hidrokloridnoj kiselini, a bakar se određuje atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom.

3. Reagensi

- 3.1. Hidrokloridna kiselina (gustoća na 20 °C = 1,18 g/ml).
- 3.2. Hidrokloridna kiselina, otopina 6 mol/l.
- 3.3. Hidrokloridna kiselina, otopina 0,5 mol/l.
- 3.4. Amonijev nitrat.
- 3.5. Vodikov peroksid, 30 % m/v.
- 3.6. Otopina bakra ⁽¹⁾ (osnovna): izvagati 1 gram čistog bakra, točnosti 0,001 gram, otopiti u 25 ml 6 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (3.2.), dodati postepeno 5 ml vodikovog peroksida (3.5.) i razrijediti do 1 litre s vodom. 1 ml ove otopine sadrži 1 000 µg bakra (Cu).
- 3.6.1. Otopina bakra (razrijeđena): razrijediti 10 ml osnovne otopine (3.6.) do 100 ml s vodom, a onda razrijediti 10 ml tako dobivene otopine do 100 ml s vodom, 1 ml konačno razrijeđene otopine sadrži 10 µg bakra (Cu).

Ovu otopinu pripremiti neposredno prije upotrebe.

4. Oprema

Atomski apsorpcijski spektrofotometar s bakrenom svjetiljkom (324,8 nm).

5. Postupak

5.1. Pripremanje otopine za analizu

Izvagati 25 grama uzorka točnosti 0,001 gram, staviti u čašu od 400 ml, pažljivo dodati 20 ml hidrokloridne kiseline (3.1.) (može doći do snažne reakcije zbog stvaranja ugljičnog dioksida). Dodati još hidrokloridne kiseline, ako je potrebno. Kad prestane vrenje, isparavati do suhoće u parnoj kupelji, povremeno miješajući staklenim štapićem. Dodati 15 ml 6 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (3.2.) i 120 ml vode. Miješati staklenim štapićem koji bi trebalo ostaviti u čaši, i pokriti čašu satnim staklom. Pustiti otopinu da lagano zavrije dok otapanje ne bude gotovo, a onda ohladiti.

Premjestiti cjelokupnu količinu otopine u odmjernu tikvicu od 250 ml, uz pranje čaše s 5 ml 6 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (3.2.) i dvaput u 5 ml kipuće vode, napuniti do oznake s 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (3.3.) i pažljivo izmiješati.

Filtrirati kroz filter-papir bez bakra ⁽²⁾, odbacivši prvih 50 ml.

5.2. Otopina slijepe probe

Pripraviti otopinu slijepe probe iz koje je izuzet jedino uzorak i staviti u izračun konačnih rezultata.

5.3. Određivanje

5.3.1. Pripremanje uzorka i otopina slijepe probe

Razrijediti otopinu uzorka (5.1.) i otopinu slijepe probe (5.2.) s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (3.3.) do koncentracije bakra unutar optimalnog raspona mjerenja spektrofotometrom. Obično nije potrebno razrjeđivanje.

5.3.2. Pripremanje kalibracijskih otopina

Razrjeđivanjem standardne otopine (3.6.1.) s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (3.3.), pripremiti najmanje pet standardnih otopina koje odgovaraju optimalnom rasponu mjerenja spektrofotometrom (0 do 5,0 mg/l Cu). Prije nego se napuni do oznake, svakoj otopini treba dodati amonijev nitrat (3.4.), kako bi se dobila koncentracija od 100 mg po ml.

⁽¹⁾ Može se koristiti komercijalno dostupna standardna otopina bakra.

⁽²⁾ Whatman 541 ili ekvivalent.

5.4. Mjerenje

Postaviti spektrofotometar (4) na valnu dužinu od 324,8 nm. Koristiti oksidirajući plamen acetilen-zrak. Uzastopno poprskati, tri puta, kalibracijsku otopinu (5.3.2.), uzorak otopine i otopinu slijepe probe (5.3.1.), uz ispiranje instrumenta destiliranom vodom između svakog prskanja. Označiti kalibracijsku krivulju koristeći apsorbirajuća sredstva po svim mjerilima kao ordinate i odgovarajuće koncentracije bakra u $\mu\text{g/ml}$ kao apscise.

Odrediti koncentraciju bakra u konačnim otopinama uzorka i slijepe probe uz pomoć kalibracijske krivulje.

6. Izražavanje rezultata

Izračunati udio bakra u uzorku uzimajući u obzir masu ispitnog uzorka, razrjeđivanja provedena tijekom analize i vrijednost slijepe probe. Izraziti rezultat kao mg Cu/kg .

4. Određivanje otpornosti na detonaciju

4.1. Opseg i područje primjene

Ovaj dokument definira postupak određivanja otpornosti na detonaciju kod amonijsko nitratnih gnojiva s visokim udjelom dušika.

4.2. Načelo

Ispitni uzorak zatvori se u čeličnu cijev i izloži detonacijskom šoku eksplozivnog potiskivača. Širina detonacije određuje se prema stupnju drobljenja olovnih cilindara, na kojima je za vrijeme pokusa cijev vodoravno postavljena.

4.3. Materijali

4.3.1. Plastični eksploziv koji sadrži 83 do 86 % pentrita

Gustoća: 1 500 do 1 600 kg/m^3

Brzina detonacije: 7 300 do 7 700 m/s

Masa: 500 (± 1) g.

4.3.2. Sedam dužina savitljivog detonacijskog užeta bez metalnog nastavka.

Masa punjenja: 11 do 13 g/m

Dužina svakog užeta: 400 (± 2) mm.

4.3.3. Komprimirana sačma sekundarnog eksploziva, umetnuta u prijemni detonator

Eksploziv: heksogen/vosak 95/5 ili tetril, ili sličan sekundarni eksploziv, s ili bez dodanog grafita.

Gustoća: 1 500 do 1 600 kg/m^3

Promjer: 19 do 21 mm

Visina: 19 do 23 mm

Središnje ulegnuće u prijemnom detonatoru: promjer 7 do 7,3 mm, dubina 12 mm.

4.3.4. Čelična bešavna cijev kako je određeno u ISO 65 – 1981 – za profesionalnu uporabu, nominalnih dimenzija DN 100 (4")

Vanjski promjer: 113,1 do 115,0 mm

Debljina stijenke: 5,0 do 6,5 mm

Dužina: 1 005 (± 2) mm.

4.3.5. Dno

Materijal: čelik, kvalitetno zavaren

Dimenzije: 160 × 160 mm

Debljina: 5 do 6 mm

- 4.3.6. Šest olovnih cilindara
- Promjer: 50 ($\pm$ 1) mm
- Visina: 100 do 101 mm
- Materijali: mekano olovo, najmanje 99,5 % čistoće.
- 4.3.7. Čelični blok
- Dužina: najmanje 1 000 mm
- Širina: najmanje 150 mm
- Visina: najmanje 150 mm
- Masa: najmanje 300 kg ako ne postoji čvrsta baza za čelični blok.
- 4.3.8. Plastični ili kartonski cilindar za potiskivač.
- Debljina stijenke: 1,5 do 2,5 mm
- Promjer: 92 do 96 mm
- Visina: 64 do 67 mm
- 4.3.9. Detonator (električni ili ne-električni) s inicijalnom snagom 8 do 10
- 4.3.10. Drvena ploča
- Promjer: 92 do 96 mm. Promjer mora odgovarati unutarnjem promjeru plastičnog ili kartonskog cilindra (4.3.8.)
- Debljina: 20 mm
- 4.3.11. Čelična palica istih dimenzija kao detonator (4.3.9.)
- 4.3.12. Krojačke pribadače (maksimalna duljina 20 mm)
- 4.4. *Postupak*
- 4.4.1. Pripremanje potiskivača za umetanje u čeličnu cijev
- Postoje dvije metode uvođenja eksploziva u potiskivač, ovisno o dostupnosti opreme.
- 4.4.1.1. Simultano uvođenje u sedam točaka
- Potiskivač spreman za uporabu prikazan je na slici 1.
- 4.4.1.1.1. Izbušiti rube u drvenoj ploči (4.3.10.) paralelne s osi ploče kroz središte i kroz šest točaka simetrično raspoređenih u koncentričnom krugu promjera 55 mm. Promjer rupa mora biti 6 do 7 mm (vidjeti odjeljak A-B na slici 1), ovisno o promjeru detonacijskog užeta koje se koristi (4.3.2.).
- 4.4.1.1.2. Izrezati šest dužina savitljivog detonacijskog užeta (4.3.2.) od kojih je svaki 400 mm duljine, izbjegavajući bilo kakav gubitak eksploziva na svakom kraju tako da se načine pravilni rezovi i odmah zapečaćujući kraj vezivom. Provući svaku od sedam dužina kroz sedam rupa na drvenoj ploči (4.3.10.) sve dok njihovi krajevi ne izivre nekoliko centimetara na drugoj strani ploče. Tada uvesti malu krojačku pribadaču (4.3.12.) transverzalno u platnenu košuljicu svake dužine užeta 5 do 6 mm od kraja i zalijepiti vezivo izvana na sve dužine u traci koja se nalazi uz pribadaču. Na kraju, povući dugački kraj svakog užeta kako bi pribadača došla u kontakt s drvenom pločom.
- 4.4.1.1.3. Uobličiti plastični eksploziv (4.3.1.) u oblik cilindra promjera 92 do 96 mm, ovisno o promjeru cilindra (4.3.8.). Postaviti taj cilindar uspravno na ravnu površinu i unutra staviti oblikovani eksploziv. Tada staviti drvenu ploču⁽¹⁾ sa sedam dužina detonacijskog užeta na vrh cilindra i potisnuti na eksploziv. Podesiti visinu cilindra (64 do 67 mm) tako da njegov najviši rub ne prelazi preko razine drveta. Na kraju, pričvrstiti cilindar na drvenu ploču, npr. sa spajalicama ili malim čavlicima, duž cijele njezine obodnice.
- 4.4.1.1.4. Grupirati slobodne krajeve sedam dužina detonacijskog užeta uokolo obodnice drvene palice (4.3.11.) tako da svi njegovi krajevi budu ujednačeni u običnoj okomici na drvenu palicu. Pričvrstiti ih u snop oko štapa pomoću ljepljive trake⁽²⁾.

⁽¹⁾ Promjer ploče mora uvijek odgovarati unutarnjem promjeru cilindra.

⁽²⁾ NB: Kad je šest perifernih dužina užeta zategnuto nakon spajanja, središnje uže mora ostati lagano labavo.

4.4.1.2. Centralno uvođenje komprimirane sačme

Potiskivač spreman za uporabu prikazan je na slici 2.

4.4.1.2.1. Pripremanje komprimirane sačme

Poduzevši sve potrebne mjere opreza, staviti 10 grama sekundarnog eksploziva (4.3.3.) u kalup promjera od 19 do 21 mm i komprimirati do pravilnog oblika i gustoće.

(Omjer promjera: visina mora biti oko 1:1)

U sredini dna kalupa nalazi se čep, 12 mm visine i 7,0 do 7,3 promjera (ovisno o promjeru detonatora koji se koristi), koji oblikuje cilindrično ulegnuće u komprimiranom naboju za kasnije uvođenje detonatora.

4.4.1.2.2. Pripremanje potiskivača

Staviti eksploziv (4.3.1.) u cilindar (4.3.8.) osovljen na ravnoj površini, zatim ga potisnuti drvenim alatom kako bi eksplozivu dali cilindrični oblik sa središnjim ulegnućem. Staviti komprimiranu sačmu u to ulegnuće. Pokriti cilindrično oblikovani eksploziv koji sadrži komprimiranu sačmu s drvenom pločom (4.3.10.) i ima središnju rupu 7,0 do 7,3 mm u promjeru za uvođenje detonatora. Pričvrstiti drvenu ploču na cilindar zajedno s poprečnom ljepljivom trakom. Osigurati da rupa izbušena u ploči i ulegnuće komprimirane sačme budu koaksijalni, i to uz uvođenje drvene palice (4.3.11.).

4.4.2. Pripremanje čeličnih cijevi za ispitivanje detonacije

Na jednom kraju čelične cijevi (4.3.4.) izbušiti dvije dijametralno suprotne rupe 4 mm u promjeru okomito kroz stjenku sa strane na udaljenosti od 4 mm od ruba.

Čeono zavariti donju ploču (4.3.5.) na suprotni kraj cijevi, potpuno ispunjavajući desni ugao dna i stijenke cijevi sa zavarenim metalom uokolo cijele njezine obodnice.

4.4.3. Punjenje i opterećivanje čelične cijevi

Vidjeti slike 1. i 2.

4.4.3.1. Ispitni uzorak, čelična cijev i potiskivač moraju biti podešeni na temperaturu od 20 ($\pm$ 5) °C. 16 do 18 kg ispitnog uzorka potrebno je za dva ispitivanja detonacije.

4.4.3.2. Postaviti cijev uspravno tako da njezino kvadratno dno bude na čvrstoj, ravnoj površini, po mogućnosti betonskoj. Napuniti cijev do otprilike jedne trećine njezine visine s ispitnim uzorkom i baciti ju 10 cm okomito na pod pet puta kako bi se kuglice ili granule skupile u cijevi što je moguće gušće. Kako bi se ubrzalo sabijanje, treba vibrirati cijev udarajući stjenku čekićem od 750 do 1 000 g između bacanja sveukupno 10 puta.

Ponoviti ovu metodu opterećivanja s drugim dijelom ispitnog uzorka. Na kraju, daljnje dodavanje mora se načiniti tako da, nakon zbijanja podizanjem i bacanjem cijevi 10 puta i sveukupno 20 međударaca čekićem, potiskivač ispuni cijev do 70 mm od njezinog otvora.

Visina punjenja uzorka mora biti podešena u čeličnoj cijevi tako da potiskivač (4.4.1.1. ili 4.4.1.2.) koji će se uvesti kasnije bude u bliskom kontaktu s uzorkom preko cijele njegove površine.

4.4.3.3. Uvesti potiskivač u cijev tako da bude u kontaktu s uzorkom; gornja površina drvene ploče mora biti 6 mm ispod kraja cijevi. Osigurati nužni bliski kontakt između eksploziva i ispitnog uzorka dodavajući ili odstranjujući male količine uzorka. Kako je prikazano na slikama 1. i 2., razdjelne pribadače moraju biti provedene kroz rupe blizu otvorenog kraja cijevi, a njihove drške potpuno otvorene prema cijevi.

4.4.4. Postavljanje čeličnih cijevi i olovnih cilindara (vidjeti sliku 3.)

4.4.4.1. Označiti baze olovnih cilindara (4.3.6.) brojevima od 1 do 6. Staviti šest oznaka na udaljenosti 150 mm od središnje linije čeličnog bloka (4.3.7.) koji je postavljen na vodoravnoj bazi, tako da se prva oznaka nalazi najmanje 75 mm od ruba bloka. Postaviti olovni cilindar uspravno na svaku od tih oznaka, tako da se baza svakog cilindra nalazi točno u sredini svoje oznake.

- 4.4.4.2. Položiti čeličnu cijev pripremljenu prema 4.4.3. vodoravno na olovne cilindre tako da os cijevi bude paralelna sa središnjom linijom čeličnog bloka, a da se zavareni dio cijevi proteže 50 mm izvan olovnog cilindra br. 6. Kako bi se spriječilo da se cijev otkotrlja, postaviti male drvene klinove između vrhova olovnih cilindara i stijenke cijevi (jednog sa svake strane) ili staviti drveni križ između cijevi i čeličnog bloka.

Napomena: Osigurati da cijev bude u kontaktu sa svih šest olovnih cilindara; lagana zakrivljenost površine cijevi može se nadomjestiti rotiranjem cijevi oko njezine longitudinalne osi; ako je koji od olovnih cilindara previsok, pažljivo čekićem udarati sumnjivi cilindar dok ne bude odgovarajuće visine.

- 4.4.5. Priprema za detonaciju

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

Napomena: Ako takve lokacije za ispaljivanje nisu dostupne, radnja se, ako je potrebno, može obaviti u jami obloženoj betonom pokrivenoj drvenim daskama. Detonacija može prouzročiti da se komadići čelika rasprše velikom kinetičkom energijom, stoga ispaljivanje mora biti provedeno dovoljno daleko od naselja ili glavnih prometnica.

- 4.4.5.2. Ako se koristi potiskivač s poticanjem od sedam točaka, osigurati da detonacijska užeta budu rastegnuta kako je opisano u fusnoti na 4.4.1.1.4. i postavljena što je moguće više vodoravno.

- 4.4.5.3. Na kraju, odstraniti drvenu palicu i zamijeniti je detonatorom. Ne provoditi ispaljivanje sve dok opasna zona ne bude evakuirana, a osoblje koje provodi ispitivanje u zaklonu.

- 4.4.5.4. Detonirati eksploziv.

- 4.4.6. Pričekati dovoljno dugo vremena da se isparavanja (plinoviti i ponekad otrovni raspadajući produkti) rasprše, a onda pokupiti olovne cilindre i izmjeriti njihovu visinu Vernierovim kalibarskim šestarom.

Zabilježiti, za svaki od označenih olovnih cilindara, stupanj razmrvljenosti, izražen kao postotak prvotne visine od 100 mm. Ako su cilindri smrvljeni nakoso, zabilježiti najviše i najniže vrijednosti i izračunati prosjek.

- 4.4.7. Može se koristiti sonda za kontinuirano mjerenje brzine detonacije; sonda mora biti uvedena longitudinalno na os cijevi ili uz njezinu stijenk.

- 4.4.8. Trebaju se izvesti dva ispitivanja detonacije po uzorku

- 4.5. *Izvešće o ispitivanju*

Vrijednosti za sljedeće parametre moraju se predložiti u izvješću o ispitivanju za svako od ispitivanja detonacije:

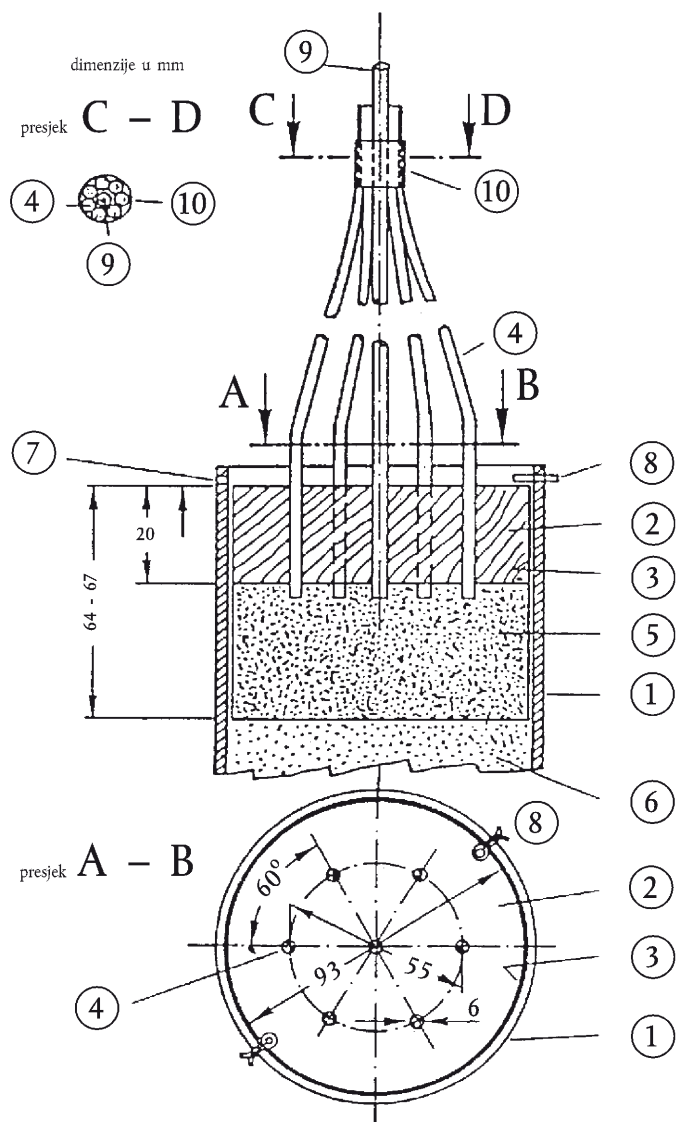
- izmjerene stvarne vrijednosti vanjskog promjera čelične cijevi i debljine stijenke,
- Brinellova čvrstoća čelične cijevi,
- temperatura cijevi i uzorka neposredno prije ispaljivanja,
- gustoća pakiranja (kg/m^3) uzorka u čeličnoj cijevi,
- visina svakog olovnog cilindra nakon ispaljivanja, uz točno određivanje odgovarajućeg broja cilindra,
- metoda poticanja korištena kod potiskivača.

- 4.5.1. Provjera rezultata ispitivanja

Ako je, kod svakog ispaljivanja, drobljenje najmanje jednog olovnog cilindra manje od 5 %, ispitivanje će se smatrati zaključenim, a uzorak u skladu sa zahtjevima Priloga III.2.

Slika 1.

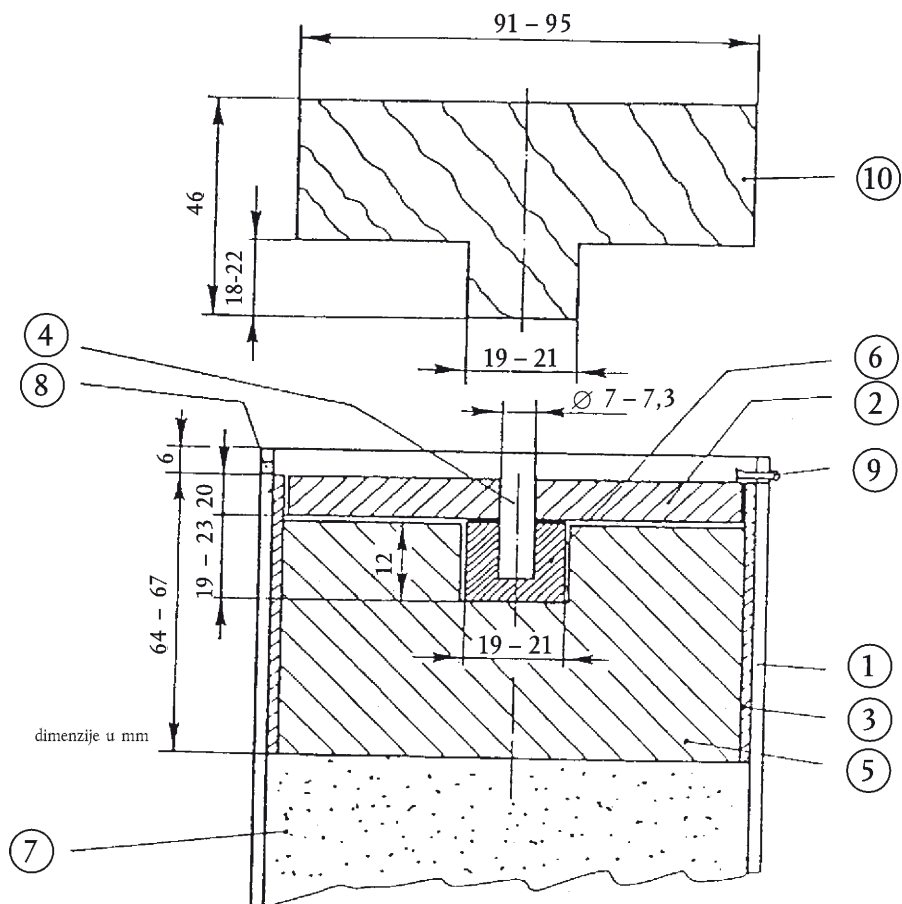
Potiskivač s iritacijom od sedam točaka



- | | |
|------------------------------------|--|
| ① Čelična cijev | ⑥ Ispitni uzorak |
| ② Drvena ploča sa sedam rupa | ⑦ Rupa promjera 4 mm, izbušena kako bi se u nju umetnula razdjelna pribadača ⑧ |
| ③ Plastični ili kartonski cilindar | ⑧ Razdjelna pribadača |
| ④ Detonacijsko užje | ⑨ Drvena palica okružena s ④ |
| ⑤ Plastični eksploziv | ⑩ Ljepljiva traka za učvršćivanje ④ oko ⑨ |

Slika 2.

Potiskivač sa centralnim uvođenjem



① Čelična cijev

② Drvena ploča

③ Plastični ili kartonski cilindar

④ Drvena palica

⑤ Plastični eksploziv

⑥ Komprimirana sačma

⑦ Ispitni uzorak

⑧ Rupa promjera 4 mm, izbušena kako bi se u nju umetnula razdjelna pribadača ⑨

⑨ Razdjelna pribadača

⑩ Drveni alat za ⑤

PRILOG IV.

METODE UZORKOVANJA I ANALIZE

A. METODA UZORKOVANJA ZA KONTROLU GNOJIVA

UVOD

Ispravno uzorkovanje je težak postupak koji zahtijeva najveću pažnju. Potreba za dobivanje reprezentativnog uzorka za službeno ispitivanje gnojiva stoga ne može nikad biti dovoljno naglašena.

Niže navedena metoda uzorkovanja mora se primijeniti sa strogom točnošću, a provode ju stručnjaci s iskustvom u provođenju konvencionalnog postupka uzorkovanja.

1. **Svrha i područje primjene**

Uzorci namijenjeni za službenu kontrolu gnojiva, za kvalitetu i sastav, uzimaju se u skladu s metodama opisanim ispod. Uzorci koji tako nastanu smatrat će se reprezentativnima u odnosu na dijelove uzoraka.

2. **Ovlašteni službenici za uzorkovanje**

Uzorkovanje provode stručni službenici koje su za to ovlastile države članice.

3. **Definicije**

Uzorkovani dio: Količina proizvoda koja čini jednu jedinicu i pretpostavka je da ima jednoobrazne karakteristike.

Dodatni uzorak: Količina uzeta iz jednog dijela uzorkovanog dijela.

Skupni uzorak: Više dodatnih uzoraka uzetih iz istog uzorkovanog dijela.

Smanjeni uzorak: Reprezentativni dio skupnog uzorka, dobiven iz potonjeg postupkom redukcije.

Konačni uzorak: Reprezentativni dio smanjenog uzorka.

4. **Oprema**

4.1. Oprema za uzorkovanje mora biti načinjena od materijala koji ne utječe na karakteristike proizvoda koji će biti uzorkovani. Države članice mogu službeno odobriti takvu opremu.

4.2. *Oprema koja se preporuča za uzorkovanje krutih gnojiva*

4.2.1. Ručno uzorkovanje

4.2.1.1. Ravna lopata s okomitim stranama.

4.2.1.2. Strelica za uzorkovanje s dugačkim razdjelnikom ili pregradama. Dimenzije strelice za uzorkovanje moraju biti pogodne za uzorkovanja (dubina spremnika, dimenzije vreće itd.) i za veličinu čestica gnojiva.

4.2.2. Mehaničko uzorkovanje

Odobrena mehanička oprema može se koristiti za uzorkovanje gnojiva na traci.

4.2.3. Razdjeljivač

Oprema načinjena za dijeljenje uzoraka na jednake dijelove može se koristiti za uzimanje dodatnih uzoraka i za pripremu smanjenih i konačnih uzoraka.

4.3. *Oprema koja se preporuča za uzorkovanje tekućih gnojiva*

4.3.1. Ručno uzorkovanje

Otvorena cijev, sonda, boca ili drugi prikladni dio opreme kako bi se nasumce uzeli uzorci iz uzorkovanog dijela.

4.3.2. Mehaničko uzorkovanje

Odobrena mehanička oprema može se koristiti za uzorkovanje pomičnih tekućih gnojiva.

5. Količinski zahtjevi**5.1. Uzorkovani dio**

Veličina uzorkovanog dijela mora biti takva da svaki od njegovih sastavnih dijelova može biti uzorkovan.

5.2. Dodatni uzorci**5.2.1. Rasuta kruta gnojiva ili tekuća gnojiva u spremnicima koji prelaze 100 kg****5.2.1.1. Uzorkovani dijelovi koji ne prelaze 2,5 tone:**

Minimalni broj dodatnih uzoraka: sedam

5.2.1.2. Uzorkovani dijelovi koji prelaze 2,5 tone i dolaze do 80 tona:

Minimalni broj dodatnih uzoraka: $\sqrt{20 \text{ puta broj tona koje čini uzorkovani dio } ^{(1)}}$

5.2.1.3. Uzorkovani dijelovi koji prelaze 80 tona:

Minimalni broj dodatnih uzoraka: 40

5.2.2. Zapakirana kruta gnojiva ili tekuća gnojiva u spremnicima (= nijedno pakiranje ne prelazi 100 kg)**5.2.2.1. Pakiranja od više od 1 kg****5.2.2.1.1. Uzorkovani dijelovi od manje od pet pakiranja:**

Minimalni broj pakiranja koja se moraju uzorkovati ⁽²⁾: sva pakiranja.

5.2.2.1.2. Uzorkovani dijelovi od 5 do 16 pakiranja:

Minimalni broj pakiranja koja se moraju uzorkovati ⁽²⁾: četiri.

5.2.2.1.3. Uzorkovani dijelovi od 17 do 400 pakiranja:

Minimalni broj pakiranja koja se moraju uzorkovati ⁽²⁾: $\sqrt{\text{broj pakiranja koja čine uzorkovani dio } ^{(1)}}$

5.2.2.1.4. Uzorkovani dijelovi koji prelaze 400 pakiranja:

Minimalni broj pakiranja koja se moraju uzorkovati ⁽²⁾: 20.

5.2.2.2. Pakiranja koja ne prelaze 1 kg:

Minimalni broj pakiranja koja se moraju uzorkovati ⁽²⁾: četiri.

5.3. Skupni uzorak

Potreban je jedan skupni uzorak po uzorkovanom dijelu. Sveukupna masa dodatnih uzoraka koji dopunjavaju skupni uzorak ne smije biti manja od sljedeće:

5.3.1. Rasuta kruta gnojiva ili tekuća gnojiva u spremnicima koji prelaze 100 kg: 4 kg.**5.3.2. Zapakirana kruta gnojiva ili tekuća gnojiva u spremnicima (= pakiranjima) od kojih nijedno ne prelazi 100 kg****5.3.2.1. Pakiranja od više od 1 kg: 4 kg.****5.3.2.2. Pakiranja koja ne prelaze 1 kg: masa sadržaja četiri originalna pakiranja.****5.3.3. Uzorak amonijsko nitratnog gnojiva za ispitivanja u skladu s Prilogom III.2.: 75 kg.**

⁽¹⁾ Ako je dobiveni broj razlomak, mora se zaokružiti na sljedeći cijeli broj.

⁽²⁾ Kod pakiranja čiji sadržaj ne prelazi 1 kg, dodatni uzorak mora biti sadržaj jednog pakiranja.

5.4. *Konačni uzorci*

Skupni uzorak daje konačne uzorke redukcijom, ako je potrebno. Zahtijeva se analiza najmanje jednog konačnog uzorka. Masa uzorka za analizu ne smije biti manja od 500 g.

5.4.1. *Kruta i tekuća gnojiva*

5.4.2. *Uzorak amonijsko nitratnog gnojiva za ispitivanja*

Skupni uzorak daje konačne uzorke redukcijom, ako je potrebno.

5.4.2.1. *Minimalna masa konačnog uzorka za ispitivanja prema Prilogu III.1.: 1 kg.*

5.4.2.2. *Minimalna masa konačnog uzorka za ispitivanja prema Prilogu III.2.: 25 kg.*

6. **Upute za uzimanje, pripremanje i pakiranje uzoraka**

6.1. *Općenito*

Uzorci se moraju uzeti i pripremiti što je brže moguće imajući na umu mjere predostrožnosti kako bi se osiguralo da ostanu tipični predstavnici gnojiva koje se uzorkuje. Instrumenti, kao i površine i spremnici čija je namjena preuzimanje uzoraka, moraju biti čisti i suhi.

U slučaju tekućih gnojiva, ako je moguće, uzorkovani dio mora se izmiješati prije uzorkovanja.

6.2. *Dodatni uzorci*

Dodatni uzorci moraju se uzeti nasumce po cijelom uzorkovanom dijelu i moraju biti otprilike jednake veličine.

6.2.1. *Rasuta kruta gnojiva ili tekuća gnojiva u spremnicima koji prelaze 100 kg*

Mora se napraviti zamišljena podjela obroka uzoraka na broj otprilike jednakih dijelova. Broj dijelova koji odgovara broju zahtijevanih dodatnih uzoraka u skladu s 5.2. mora biti odabran nasumce i najmanje jedan uzorak mora se uzeti iz svakog dijela. Gdje nije moguće uskladiti se za zahtjevima 5.1. kad se uzorkuju hrpe gnojiva ili tekuća gnojiva u spremnicima koji prelaze 100 kg, uzorkovanje se mora provesti kad se uzorkovani dio premjesti (kod utovara ili istovara). U tom slučaju uzorci se moraju uzeti iz nasumce odabranih vjerojatnih dijelova, kako je definirano ranije, za vrijeme njihovog premještanja.

6.2.2. *Zapakirana kruta gnojiva ili tekuća gnojiva u spremnicima (= pakiranjima) od kojih nijedno ne prelazi 100 kg*

Nakon što je odabran broj pakiranja potreban za uzorkovanje kako je naznačeno u 5.2., dio sadržaja svakog pakiranja mora se odstraniti. Gdje je potrebno, uzorci će biti uzeti odvojeno nakon pražnjenja pakiranja.

6.3. *Pripremanje skupnog uzorka*

Dodatni uzorci moraju se izmiješati kako bi činili jedan skupni uzorak.

6.4. *Pripremanje konačnog uzorka*

Materijal skupnog uzorka mora se pažljivo izmiješati ⁽¹⁾.

Ako je potrebno, skupni uzorak mora se najprije smanjiti na najmanje 2 kg (smanjeni uzorak), ili korištenjem mehaničkog razdjeljivača ili metodom četvorenja.

Nakon toga se moraju pripremiti najmanje tri konačna uzorka, otprilike iste količine, i koji odgovaraju količinskim zahtjevima 5.4. Svaki uzorak će se staviti u odgovarajući hermetički spremnik. Moraju se poduzeti sve potrebne mjere opreza kako bi se izbjegla bilo kakva promjena u karakteristikama uzorka.

Za ispitivanja iz Priloga III., odjeljaka 1. i 2., konačni uzorci moraju se držati na temperaturi između 0 °C i 25 °C.

⁽¹⁾ Svaka kvržica mora se razbiti (ako je potrebno, odvajajući ih i zatim vraćajući u uzorak).

7. Pakiranje konačnih uzoraka

Spremnici i pakiranja se važu i označuju etiketama (konačna etiketa mora biti uklopljena u pečat) na takav način da se ne mogu otvoriti bez da se uništi pečat.

8. Evidencija uzorkovanja

O svakom uzorku mora se voditi evidencija koja omogućava da se svaki uzorkovani dio nedvojbeno prepozna.

9. Odredište uzoraka

Za svaki uzorkovani dio najmanje jedan konačni uzorak mora se što prije poslati u ovlaštenu analitičku laboratorij ili u instituciju za ispitivanja, zajedno s informacijama potrebnima za analizu ili ispitivanje.

B. METODE ANALIZE GNOJIVA

(Vidjeti sadržaj na stranici br. 86.)

Općenita opažanja**Laboratorijska oprema**

U opisu metoda, općenita laboratorijska oprema nije točno definirana, osim što su predložene veličine tikvica i pipeta. U svim slučajevima laboratorijska oprema mora biti dobro očišćena, posebno kad se moraju određivati male količine elemenata.

Kontrolna ispitivanja

Prije analize potrebno je osigurati da sva aparatura dobro radi i da se analitička tehnika pravilno provede, gdje je potrebno uz korištenje odgovarajućih kemijskih spojeva poznatog sastava (npr. amonijev sulfat, monokalijev fosfat itd.). Unatoč tomu, ako se strogo ne slijedi analitička tehnika, rezultati analiziranih gnojiva mogu ukazivati na pogrešan kemijski sastav. S druge strane, neka određivanja su empirijska i relativna za proizvode s kompleksnim kemijskim sastavom. Preporučljivo je da laboratoriji, gdje je to moguće, koriste standardna referentna gnojiva s jasno definiranim sastavom.

Općenite odredbe u vezi metoda analize gnojiva**1. Reagensi**

Osim ako nije drukčije određeno u metodi analize, svi reagensi moraju biti analitički čisti (p.a.). Kad se moraju analizirati mikro-hranjive tvari, čistoća reagenasa mora biti provjerena pomoću slijepe probe. Ovisno o dobivenom rezultatu, može biti potrebno provođenje daljnjeg pročišćavanja.

2. Voda

Ako postupci otapanja, razrjeđivanja, pročišćavanja ili pranja iz metoda analize ne specificiraju prirodu otapala ili razrjeđivača, podrazumijeva se korištenje vode. Obično voda mora biti demineralizirana ili destilirana. U tim specifičnim slučajevima, kako je spomenuto u metodi analize, voda će morati biti izložena točno određenim postupcima pročišćavanja.

3. Laboratorijska oprema

S obzirom na opremu koja se obično koristi u laboratorijima za pregled, aparatura opisana u metodama analize ograničena je na posebne instrumente i aparaturu ili na one za koje postoje posebni zahtjevi. Ta oprema mora biti savršeno čista, prije svega kad se budu određivale male količine. Laboratorij će morati osigurati točnost svakog razvrstanog dijela staklene opreme koja se koristi prema odgovarajućim mjeriteljskim standardima.

Metoda 1.**Pripremanje uzorka za analizu****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak pripreme uzorka za analizu, uzetog iz konačnog uzorka.

2. Načelo

Pripremanje završnog uzorka dobivenog u laboratoriju je niz radnji, obično prosijavanje, usitnjavanje (mljevenje) i miješanje, koje se provodi na takav način da:

- s jedne strane, najmanji izvagani iznos utvrđen metodama analize bude tipični primjerak laboratorijskog uzorka,
- s druge strane, finoća gnojiva ne može biti promijenjena pripremanjem do granice kod koje bi postojao značajan utjecaj na njegovu topljivost u različitim ekstrakcijskim reagensima.

3. Oprema

Razdjeljivač uzoraka (neobvezno).

Sita s otvorima od 0,2 i 0,5 mm.

Tikvice od 250 ml, začepljene.

Porculanski tučak i stupa ili mlin.

4. Izbor postupka koji će se koristiti

Preliminarna napomena

Ako je proizvod odgovarajući, mora se sačuvati jedino tipični primjerak konačnog uzorka.

4.1. Konačni uzorci koji se ne smiju mljeti

Kalcijev nitrat, kalcijev magnezijev nitrat, natrijev nitrat, čilska salitra, kalcijev cijanamid, dušikov kalcijev cijanamid, amonijev sulfat, amonijevi nitrati od preko 30 % N, urea, bazična šljaka, prirodni fosfat izražen kao djelomično topljiv, taloženi dihidratizirani dikalcijev fosfat, vapneni fosfat, aluminijev kalcijev fosfat, meki kameni fosfat.

4.2. Konačni uzorci koji se moraju podijeliti, a i jedan dio mora biti mljeven.

To su proizvodi na kojima se provode neka određivanja bez ranijeg mljevenja (finoća mljevenja, na primjer) i ostala određivanja nakon mljevenja. Ona uključuju sva miješana gnojiva koja sadrže sljedeće sastojke fosfata: bazičnu šljaku, aluminijev kalcijev fosfat, vapneni fosfat, meki kameni fosfat i prirodni fosfat izražen kao djelomično topljiv. U tu svrhu, podijeliti konačni uzorak na dva dijela, koja su identična koliko je to moguće, koristeći razdjeljivač uzoraka ili četvorenje.

4.3. Konačni uzorci na kojima se provode sva određivanja na mljevenom proizvodu

Samo tipični primjerak konačnog uzorka mora biti mljeven. To su sva ostala gnojiva na popisu koja se ne nalaze u 4.1. i 4.2.

5. Metoda

Dio konačnog uzorka iz točke 4.2. i 4.3. snažno se prosije kroz sito s otvorima od 0,5 mm. Ostatak se grubo izbrusi kako bi se dobio proizvod u kojemu se nalazi minimum finih čestica i onda se i on prosije. Mljevenje se mora provesti u takvim uvjetima da se supstanca značajno ne zagrije. Operacija se ponavlja koliko puta je potrebno sve dok više nema ostataka i mora se izvesti što je brže moguće kako bi se spriječio bilo kakav dobitak ili gubitak sastojaka (voda, amonijak). Cijeli mljeveni i prosijani proizvod stavlja se u čistu tikvicu koja se može začeptiti.

Prije nego se provede vaganje za analizu, cijeli uzorak mora biti dobro promiješan.

6. Posebni slučajevi

(a) Gnojiva koja sadrže mješavinu nekoliko kategorija kristala

U ovom slučaju se odjeljivanje često događa. Stoga je apsolutno nužno zdrobiti i provesti uzorak kroz sito s otvorima od 0,200 mm. Na primjer: mješavina amonijevog fosfata i kalijevog nitrata. Mljevenje cijelog konačnog uzorka preporučljivo je kod ovih proizvoda.

(b) Ostatak koji je teško samljeti i ne sadrži supstance gnojiva

Izvagati ostatak i uzeti u obzir njegovu masu kod izračunavanja konačnog rezultata.

(c) Proizvodi koji se raspadaju kod zagrijavanja

Mljevenje se mora izvesti na takav način da se izbjegne bilo kakvo zagrijavanje. U tom slučaju preporučljivo je koristiti stupu za mljevenje. Na primjer: miješana gnojiva koja sadrže kalcijev cijanamid i ureu.

(d) Proizvodi koji su neobično vlažni ili se mljevenjem pretvaraju u pastu

Kako bi se osigurala homogenost, mora se izabrati sito koje ima najmanje otvore, a kompatibilno je s odstranjivanjem grudica rukom ili tučkom. Ovdje se može raditi o mješavinama čiji određeni sastojci sadrže kristaliziranu vodu.

Metode 2.

Dušik

Metoda 2.1.

Određivanje amonijskog dušika

1. Opseg

Ovaj dokument definira postupak određivanja amonijskog dušika.

2. Područje primjene

Sva dušična gnojiva, uključujući složena gnojiva, u kojima se dušik nalazi isključivo u obliku amonijevih soli ili amonijevih soli zajedno s nitratima.

Ne primjenjuje se na gnojiva koja sadrže ureu, cijanamid ili druge organske dušične spojeve.

3. Načelo

Istiskivanje amonijaka prevelikom količinom natrijevog hidroksida; destilacija; određivanje prinosa amonijaka u danom volumenu standardne sumporne kiseline i titriranje preostale količine kiseline pomoću standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida.

4. Reagensi

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

4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina: jedan volumen HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) plus jedan volumen vode

4.2. Sumporna kiselina: 0,1 mol/l
4.3. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,1 mol/l

} za varijantu a.

4.4. Sumporna kiselina: 0,2 mol/l
4.5. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,2 mol/l

} za varijantu b (vidjeti napomenu 2.).

4.6. Sumporna kiselina: 0,5 mol/l
4.7. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,5 mol/l

} za varijantu c (vidjeti napomenu 2.).

4.8. Natrijev hidroksid, otprilike 30 % NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml), bez amonijaka

4.9. Otopine indikatora

4.9.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.

Otopina B: Otopiti 1 g metil-plavog u vodi i doliti do jedne litre.

Izmiješati volumen A s dva volumena B.

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

4.9.2. Otopina metil-crvenog indikatora

Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator može se koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.

4.10. Glatke granule kamena plavca, oprane u hidrokloridnoj kiselini i ovapnjene

4.11. Amonijev sulfat za analizu

5. **Oprema**

5.1. Oprema za destilaciju koja se sastoji od tikvice okruglog dna odgovarajućeg kapaciteta spojene na hladilo pomoću cijevi za destilaciju sa štrcaljkom.

Napomena 1.

Različiti tipovi opreme odobreni i preporučeni za ovo određivanje prikazani su pokazujući sve dijelove konstrukcije na slikama 1., 2., 3. i 4.

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

5.3. Odmjerna tikvica od 500 ml

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

6. **Pripremanje uzoraka**

Vidjeti metodu 1.

7. **Metoda analize**

7.1. *Pripremanje otopine*

Izvesti ispitivanje topljivosti na uzorku u vodi na sobnoj temperaturi i u mjerilu od 2 % (m/V.). Izvagati do točnosti od 0,001 g, prema naznakama u tablici 1., količinu od 5 ili 7 ili 10 g pripremljenog uzorka i staviti ga u odmjernu tikvicu od 500 ml. U skladu s rezultatima ispitivanja topljivosti, nastaviti kako slijedi:

(a) Proizvodi potpuno topljivi u vodi

U tikvicu dodati količinu vode potrebnu za topljenje uzorka; protresti i kad je potpuno otopljen, povećati volumen i dobro promiješati.

(b) Proizvodi koji nisu potpuno topljivi u vodi

U tikvicu dodati 50 ml vode, a zatim 20 ml hidrokloridne kiseline (4.1.). Protresti. Ne dirati sve dok ne prestane razvoj ugljičnog dioksida. Dodati 400 ml vode i tresti pola sata rotacijskom tresilicom (5.4.). Povećati volumen vodom, miješati i filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik.

7.2. *Analiza otopine*

U skladu s odabranom varijantom, staviti u prihvatnu tikvicu izmjerenu količinu standardne sumporne kiseline, kako je naznačeno u tablici 1. Dodati odgovarajuću količinu odabrane otopine indikatora (4.9.1. ili 4.9.2.) i, ako je potrebno, vodu kako bi se dobio volumen od najmanje 50 ml. Kraj produžne cijevi na hladilu mora biti ispod površine otopine.

Preciznom pipetom premjestiti, u skladu s detaljima predloženima u tablici, alikvotni dio ⁽¹⁾ bistre otopine u destilacijsku tikvicu aparature. Dodati vodu kako bi se dobio ukupni volumen od otprilike 350 ml i nekoliko zrna plavca kako bi se kontroliralo vrenje.

⁽¹⁾ Količina amonijskog dušika koji se nalazi u alikvotnom dijelu u skladu s tablicom 1 bit će otprilike:

— 0,05 g za varijantu a,
— 0,10 g za varijantu b,
— 0,20 g za varijantu c.

Sastaviti aparaturu za destilaciju, pazeći da se izbjegne bilo kakav gubitak amonijaka, dodati sadržaju tikvice za destilaciju 10 ml koncentrirane otopine natrijevog hidroksida (4.8.) ili 20 ml reagensa u slučajevima gdje se koristilo 20 ml hidrokloridne kiseline (4.1.) kako bi se rastopio ispitni uzorak. Postepeno zagrijavati tikvicu, kako bi se izbjeglo snažno vrenje. Kad vrenje započne, destilirati brzinom od otprilike 100 ml u 10 do 15 minuta; ukupni volumen destilata trebao bi biti otprilike 250 ml ⁽¹⁾. Kad više ne bude izgleda da će se razviti još amonijaka, spustiti prihvatnu tikvicu tako da vrh produžetka hladila bude iznad površine tekućine.

Ispitati daljnje destilate pomoću odgovarajućeg reagensa kako bi bili sigurni da je sav amonijak potpuno destilirao. Oprati produžetak hladila s malo vode i titrirati višak kiseline sa standardnom otopinom natrijevog ili kalijevog hidroksida, kako je propisano za prihvaćenu varijantu (vidjeti napomenu 2.).

Napomena 2.

Standardne otopine različitih jakosti mogu se koristiti za ponovno titriranje pod uvjetom da volumeni koji se koriste za titriranje, kako god je moguće, ne prelaze 40 do 45 ml.

7.3. Slijepa proba

Napraviti slijepu probu pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. Kontrolno ispitivanje

Prije provođenja analize, provjeriti radi li aparatura ispravno i primjenjuje li se ova metoda točno, uz korištenje alikvotnog dijela svježe pripremljene otopine amonijskog sulfata (4.11.) koji sadrži maksimalnu količinu dušika kako je propisano za odabranu varijantu.

8. Izražavanje rezultata

Izraziti rezultat analize kao postotak amonijskog dušika u gnojivu koje je primljeno na analizu.

9. Prilozi

Kako je navedeno u napomeni 1., u 5.1. „Oprema”, slike 1., 2., 3. i 4. odnose se na dijelove izvedbe različitih tipova opreme korištene u ovom dokumentu.

Tablica 1.

Određivanje amonijskog dušika i amonijskog i nitratnog dušika u gnojivima

Tablica vaganja, razrjeđivanja i izračunavanja koje se mora provesti za svaku varijantu a, b i c ove metode

Varijanta a

Prosječna maksimalna količina dušika koji se mora destilirati: 50 mg.

Sumporna kiselina 0,1 mol/l koja se mora staviti u prihvatnu tikvicu: 50 ml.

Ponovno titriranje s NaOH ili KOH 0,1 mol/l.

Deklaracija (% N)	Količina za vaganje (g)	Razrijeđenost (ml)	Otopina uzorka za destilaciju (ml)	Izražavanje rezultata ^(a) (% N = (50 - A) F)
0 – 5	10	500	50	$(50 - A) \times 0,14$
5 – 10	10	500	25	$(50 - A) \times 0,28$
10 – 15	7	500	25	$(50 - A) \times 0,40$
15 – 20	5	500	25	$(50 - A) \times 0,56$
20 – 40	7	500	10	$(50 - A) \times 1,00$

^(a) U svrhu formule za izražavanje rezultata:

- 50 ili 35 = mililitri standardne otopine sumporne kiseline koja se mora staviti u prihvatnu tikvicu;
- A = mililitri natrijevog ili kalijevog hidroksida koji se koriste za ponovno titriranje;
- F = faktor koji sadrži izvagan iznos, razrijeđenost, alikvotni dio otopine uzorka koji se mora destilirati i volumetrijski ekvivalent.

⁽¹⁾ Hladilo mora biti regulirano tako da je osiguran konstantan protok kondenzata. Destilacija bi trebala biti gotova za 30 do 40 minuta.

Varijanta b

Prosječna maksimalna količina dušika koji se mora destilirati: 100 mg.

Sumporna kiselina 0,2 mol/l koja se mora staviti u prihvatnu tikvicu: 50 ml.

Ponovno titriranje s NaOH ili KOH 0,2 mol/l.

Deklaracija (% N)	Količina za vaganje (g)	Razrijeđenost (ml)	Otopina uzorka za destilaciju (ml)	Izražavanje rezultata ^(a) (% N = (50 - A) F)
0 – 5	10	500	10	$(50 - A) \times 0,14$
5 – 10	10	500	50	$(50 - A) \times 0,28$
10 – 15	7	500	50	$(50 - A) \times 0,40$
15 – 20	5	500	50	$(50 - A) \times 0,56$
20 – 40	7	500	20	$(50 - A) \times 1,00$

^(a) U smislu formule za izražavanje rezultata:

- 50 ili 35 = mililitri standardne otopine sumporne kiseline koja se mora staviti u prihvatnu tikvicu;
- A = mililitri natrijevog ili kalijevog hidroksida koji se koriste za ponovno titriranje;
- F = faktor koji sadrži izvagan iznos, razrijeđenost, alikvotni dio otopine uzorka koji se mora destilirati i volumetrijski ekvivalent.

Varijanta c

Prosječna maksimalna količina dušika koji se mora destilirati: 200 mg.

Sumporna kiselina 0,5 mol/l koja se mora staviti u prijemnu tikvicu: 35 ml.

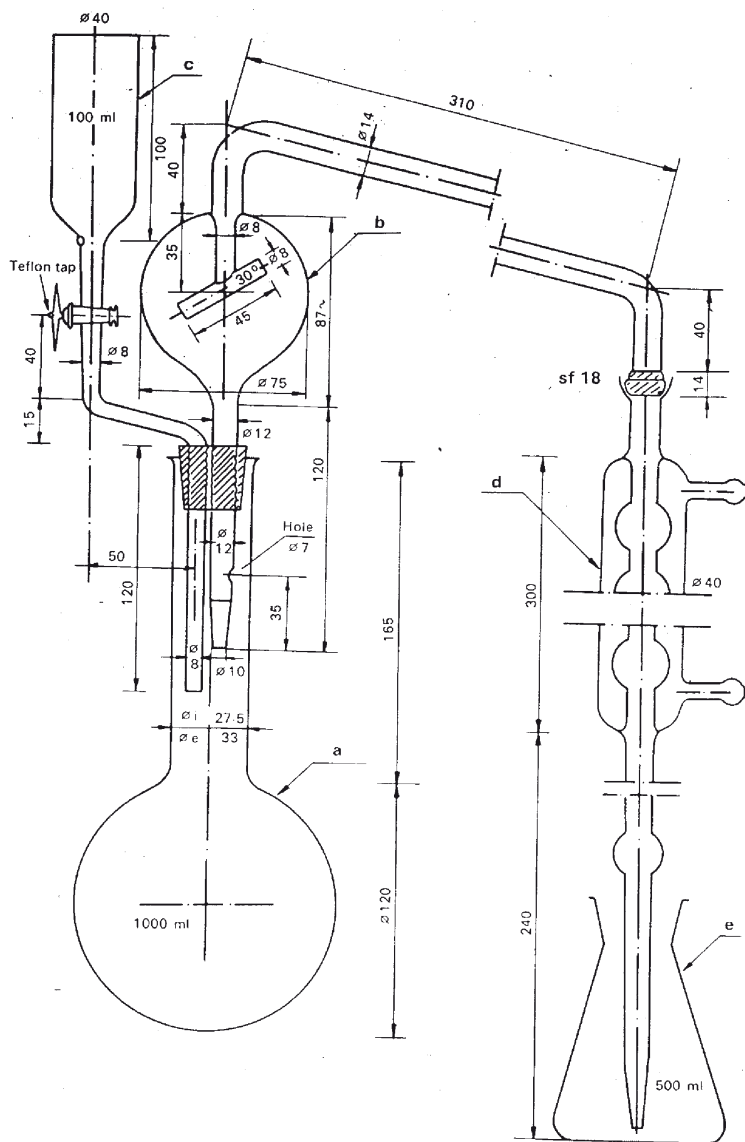
Ponovno titriranje s NaOH ili KOH 0,5 mol/l.

Deklaracija (% N)	Količina za vaganje (g)	Razrijeđenost (ml)	Otopina uzorka za destilaciju (ml)	Izražavanje rezultata ^(a) (% N = (50 - A) 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	$(35 - A) \times 1,400$

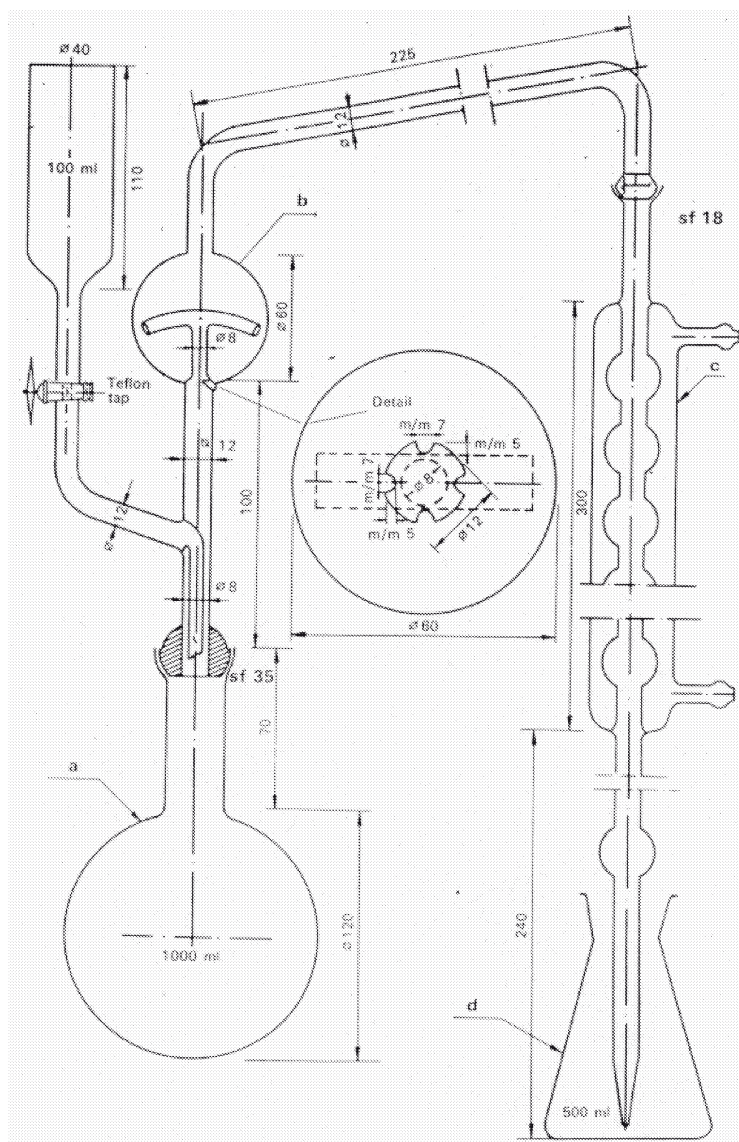
^(a) U smislu formule za izražavanje rezultata:

- 50 ili 35 = mililitri standardne otopine sumporne kiseline koja se mora staviti u prihvatnu tikvicu;
- A = mililitri natrijevog ili kalijevog hidroksida koji se koriste za ponovno titriranje;
- F = faktor koji sadrži izvagan iznos, razrijeđenost, alikvotni dio otopine uzorka koji se mora destilirati i volumetrijski ekvivalent.

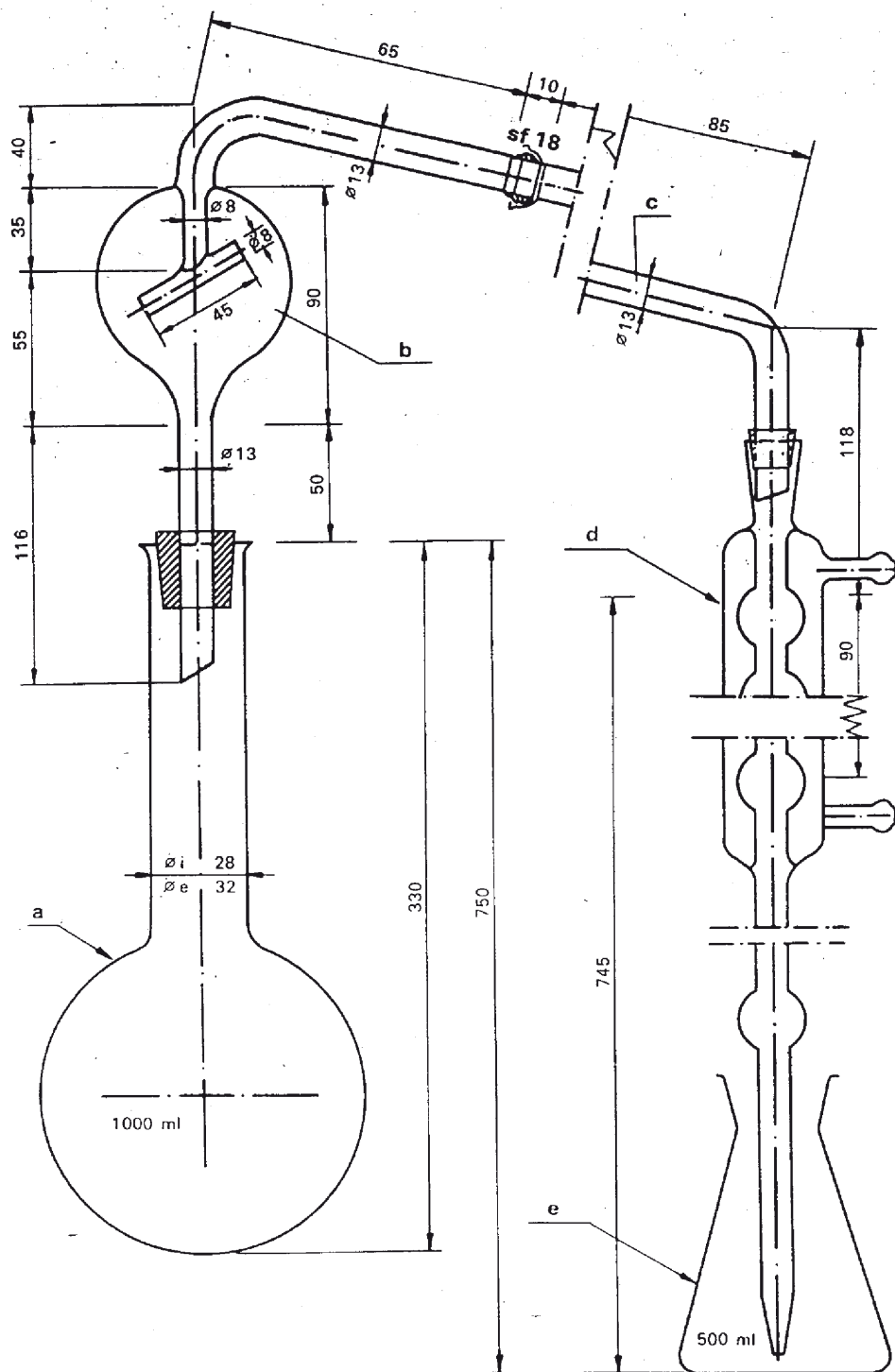
Slika 1.



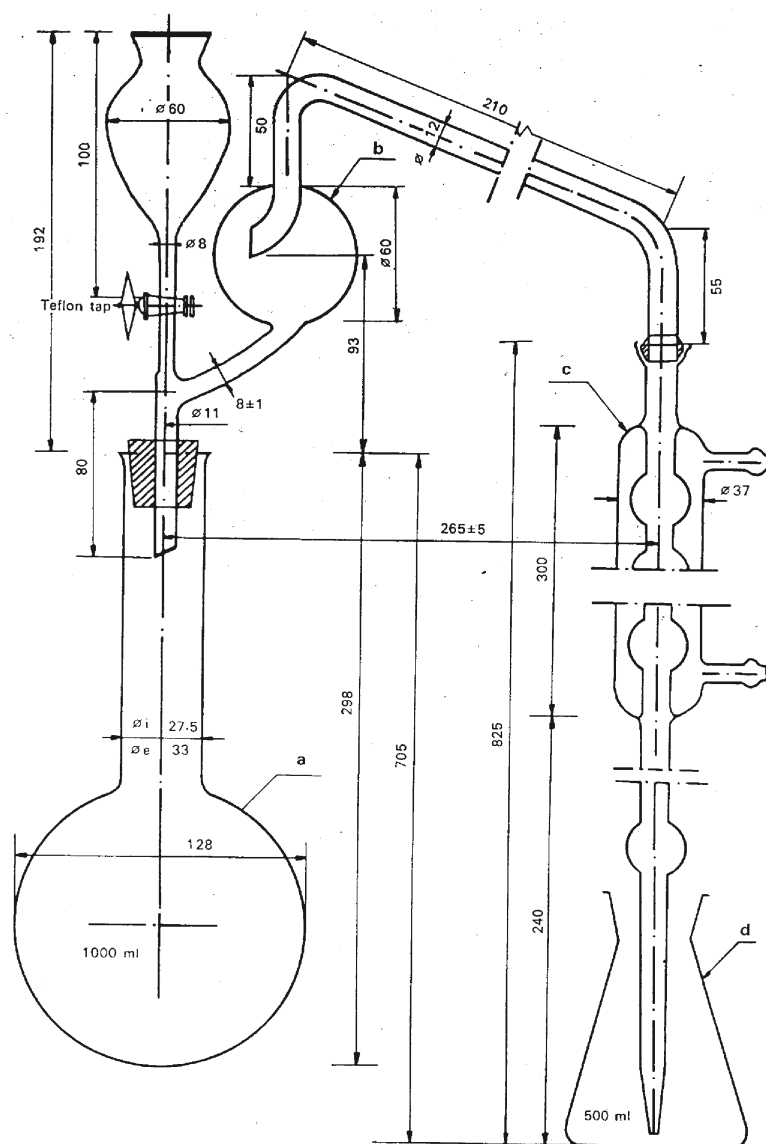
Slika 2.



Slika 3.



Slika 4.



Objašnjenje slika 1., 2., 3. i 4.

Slika 1.

- (a) Tikvica okruglog dna, dugačkog vrata, kapaciteta 1 000 ml.
- (b) Cijev za destilaciju sa štrcaljkom, koja je spojena na hladilo kugličnim spojnica (br. 18.) (kuglična spojica za spajanje hladila može se zamijeniti odgovarajućom gumenom spojnicom).
- (c) Lijevak s teflonskom cjevčicom za dodavanje natrijevog hidroksida (cjevčica se također može zamijeniti gumenim spojnicom s kvačicom).
- (d) Hladilo sa šest kugla i s kugličnom spojnicom (br. 18.) na ulazu i na izlazu spojen s produžnom staklenom cijevi pomoću male gumene spojnice (kad gumena cijev utječe na spoj s destilacijskom cijevi, kuglična spojica može se zamijeniti s prikladnim gumenim čepom).
- (e) Tikvica od 500 ml u koju se skuplja destilat.

Oprema je načinjena od borosilikatnog stakla.

Slika 2.

- (a) Tikvica okruglog dna, kratkog vrata, kapaciteta 1 000 ml, s kugličnim spojnica (br. 35.).
- (b) Cijev za destilaciju sa štrcaljkom, opremljena kugličnom spojnicom (br. 35.) na ulazu i kugličnom spojnicom (br. 18.) na izlazu, sa strane spojena s lijevkom s teflonskom cjevčicom za dodavanje natrijevog hidroksida.
- (c) Hladilo sa šest kugli i s kugličnom spojnicom (br. 18.) na ulazu i na izlazu spojen s produžnom staklenom cijevi pomoću male gumene spojnice.
- (d) Tikvica od 500 ml u koju se skuplja destilat.

Oprema je načinjena od borosilikatnog stakla.

Slika 3.

- (a) Tikvica okruglog dna, dugačkog vrata, kapaciteta 750 do 1 000 ml, s ljevkastim otvorom.
- (b) Cijev za destilaciju sa štrcaljkom s kugličnom spojnicom (br. 18.) na izlazu.
- (c) Pregibna cijev s kugličnom spojnicom (br. 18.) na izlazu i s kapaljkom (na vezu s destilacijskom cijevi može se koristiti gumena cijev umjesto kuglične spojnice).
- (d) Kondenzator sa šest žarulja na izlazu spojen s produžnom staklenom cijevi pomoću male gumene spojnice.
- (e) Tikvica od 500 ml u koju se skuplja destilat.

Oprema je načinjena od borosilikatnog stakla.

Slika 4.

- (a) Tikvica okruglog dna, dugačkog vrata kapaciteta 1 000 ml, s ljevkastim otvorom
- (b) Cijev za destilaciju sa štrcaljkom i kugličnom spojnicom (br. 18.) na izlazu, sa strane spojena s lijevkom s teflonskom cjevčicom za dodavanje natrijevog hidroksida (odgovarajući gumeni čep može se koristiti umjesto kuglične spojnice; poklopac se može zamijeniti gumenom spojnicom s odgovarajućom kvačicom).
- (c) Hladilo sa šest kugli s kugličnom spojnicom (br. 18.) na ulazu i na izlazu spojen s produžnom staklenom cijevi pomoću male gumene spojnice (kad gumena cijev smeta za spoj s destilacijskom cijevi, kuglična spojica može se zamijeniti s prikladnim gumenim čepom).
- (d) Tikvica od 500 ml u koju se skuplja destilat.

Oprema je načinjena od borosilikatnog stakla.

Metode 2.2.

Određivanje nitratnog i amonijskog dušika

Metode 2.2.1.

Određivanje nitratnog i amonijskog dušika prema Ulschu

1. Opseg

Ovaj dokument definira postupak određivanja nitratnog i amonijskog dušika redukcijom prema Ulschu.

2. Područje primjene

Sva dušična gnojiva, uključujući složena gnojiva, u kojima se dušik nalazi isključivo u obliku nitrata ili u obliku amonijaka i nitrata.

3. Načelo

Redukcija nitrata i nitrita u amonijak metalnim željezom u kiselom mediju i istiskivanje amonijaka nastalog dodavanjem viška natrijevog hidroksida: destilacija amonijaka i određivanje prinosa u poznatom volumenu standardne otopine sumporne kiseline. Titriranje viška sumporne kiseline pomoću standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida.

4. Reagensi

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

4.1. Razrijediti hidrokloridnu kiselinu: jedan volumen HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) u jednom volumenu vode

4.2. Sumporna kiselina: 0,1 mol/l

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

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

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

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

4.7. Otopine indikatora

4.7.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.

Otopina B: Otopiti 1 g metilen-plavog u vodi i doliti do jedne litre.

Izmiješati volumen A s dva volumena B.

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

4.7.2. Otopina metil-crvenog indikatora

Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno.

Ovaj indikator se može koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.

4.8. Glatke granule kamena plavca, oprane u hidrokloridnoj kiselini i kalcinirane

4.9. Natrijev nitrat za analizu

5. Oprema

Vidjeti metodu 2.1. „Određivanje amonijskog dušika”.

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1. „Pripremanje uzorka”.

7. Metoda analize**7.1. Pripremanje otopine**

Vidjeti metodu 2.1. „Određivanje amonijskog dušika”.

7.2. Postupak

Staviti u prihvatnu tikvicu točno izmjerenu količinu standardne sumporne kiseline, kako je naznačeno u tablici 1. metode 2.1. (varijanta a) i dodati odgovarajuću količinu odabrane otopine indikatora 4.7.1. ili 4.7.2. Kraj produžne cijevi na hladilu mora biti ispod površine standardne otopine u prihvatnoj tikvici.

Preciznom pipetom premjestiti alikvotni dio bistre otopine, u skladu s tablicom 1. metode 2.1. (varijanta a) i staviti ga u destilacijsku tikvicu aparature. Dodati 350 ml vode, 20 ml 30 % otopine sumporne kiseline (4.4.), promiješati i dodati 5 g reduciranog željeza (4.5.). Oprati vrat tikvice s nekoliko mililitara vode i u vrat tikvice staviti mali lijevak s dugim drškom. Grijati u vrućoj vodenoj kupelji jedan sat i onda oprati držak lijevka s nekoliko mililitara vode.

Pazeći da se izbjegne bilo kakav gubitak amonijaka, sadržaju tikvice za destilaciju dodati 50 ml koncentrirane otopine natrijevog hidroksida (4.6.) ili, u slučajevima gdje se 20 ml hidrokloridne kiseline (1 + 1) (4.1.) koristi za otapanje uzorka, dodati 60 ml koncentrirane otopine natrijevog hidroksida (4.6.). Sastaviti aparaturu za destilaciju. Destilirati amonijak u skladu s postupkom predloženim u metodi 2.1.

7.3. Slijepa proba

Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. Kontrolno ispitivanje

Prije provođenja analize, provjeriti da aparatura ispravno radi i da se ova metoda točno primjenjuje, uz korištenje alikvotnog dijela svježe pripremljene otopine natrijevog nitrata (4.9.) koji sadrži 0,045 do 0,050 g dušika.

8. Izražavanje rezultata

Izraziti rezultat analize kao postotak nitratnog dušika ili kombiniranog amonijskog i nitratnog dušika u gnojivu koje je primljeno na analizu.

Metoda 2.2.2.**Određivanje nitratnog i amonijskog dušika prema Arndu****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja nitratnog i amonijskog dušika redukcijom prema Arndu (modificiran za svaku od varijanti a, b i c).

2. Područje primjene

Vidjeti metodu 2.2.1.

3. Načelo

Redukcija nitrata i nitrita u amonijak u neutralnoj vodenoj otopini pomoću legure sastavljene od 60 % Cu i 40 % Mg (Arndova legura) uz prisutnost magnezijevog klorida ($MgCl_2$).

Destilacija amonijaka i određivanje prinosa u poznatom volumenu standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida.

4. Reagensi

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

- 4.1. Razrijediti hidrokloridnu kiselinu: jedan volumen HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) plus jedan volumen vode
- 4.2. Sumporna kiselina: 0,1 mol/l
- 4.3. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,1 mol/l
- } za varijantu a.
- 4.4. Sumporna kiselina: 0,2 mol/l
- 4.5. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,2 mol/l
- } za varijantu b (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).
- 4.6. Sumporna kiselina: 0,5 mol/l
- 4.7. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,5 mol/l
- } za varijantu c (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).
- 4.8. Otopina natrijevog hidroksida: otprilike 2 mol/l
- 4.9. Arndova legura za analizu: u prahu, tako da može proći kroz sito s otvorima manjima od 1 mm četvornog
- 4.10. Otopina magnezijevog klorida 20 %
- Rastopiti 200 g magnezijevog klorida ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u otprilike 600 do 700 ml vode u tikvici od jedne litre, plosnatog dna. Kako bi se spriječilo pjenušanje, dodati 15 g magnezijevog sulfata ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- Nakon otapanja dodati 2 g magnezijevog oksida i nekoliko glatkih granula kamena plavca i koncentrirati otopinu do 200 ml vrenjem, što će isključiti bilo kakav trag amonijaka iz reagensa. Ohladiti, povećati volumen do jedne litre i filtrirati.
- 4.11. Otopine indikatora
- 4.11.1. Miješani indikator
- Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.
- Otopina B: Otopiti 1 g metilen-plavog u vodi i doliti do jedne litre.
- Izmiješati volumen A s dva volumena B.
- Ovaj indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj otopini i zelen u lužnatoj otopini. Rabiti 0,5 ml (10 kapi) otopine ovog indikatora.
- 4.11.2. Otopina metil-crvenog indikatora
- Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator može se koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.
- 4.11.3. Otopina kongo crvenog indikatora
- Rastopiti 3 g kongo crvenog u jednoj litri tople vode i, ako je potrebno, filtrirati nakon hlađenja. Ovaj indikator može se koristiti, umjesto dva prije opisana, kod neutralizacije kiselih ekstrakata prije destilacije, uz korištenje 0,5 ml na 100 ml tekućine koja treba biti neutralizirana.
- 4.12. Glatke granule kamena plavca, oprane u hidrokloridnoj kiselini i kalcinirane
- 4.13. Natrijev nitrat za analizu
5. **Oprema**
- Vidjeti metodu 2.1. „Određivanje amonijskog dušika”.
6. **Pripremanje uzorka**
- Vidjeti metodu 1.

7. Metoda analize**7.1. Pripremanje otopine za analizu**

Vidjeti metodu 2.1. „Određivanje amonijskog dušika”.

7.2. Analiza otopine

U skladu s odabranom varijantom, staviti u prihvatnu tikvicu izmjerenu količinu standardne sumporne kiseline, kako je naznačeno u tablici 1. metode 2.1. Dodati odgovarajuću količinu odabrane otopine indikatora (4.11.1. ili 4.11.2.) i, na kraju, dovoljno vode kako bi se dobio volumen od najmanje 50 ml. Kraj produžne cijevi na hladilu mora biti ispod površine otopine.

Preciznom pipetom premjestiti, u skladu s detaljima predočenima u tablici, alikvotni dio bistre otopine u destilacijsku tikvicu.

Dodati dovoljno vode kako bi se dobio ukupni volumen od otprilike 350 ml (vidjeti napomenu 1.), 10 g Arndove legure (4.9.), 50 ml otopine magnezijevog klorida (4.10.) i nekoliko komadića kamena plavca (4.12.). Snažno povezati tikvicu sa uređajem za destilaciju. Lagano zagrijavati otprilike 30 minuta. Zatim pojačati zagrijavanje kako bi se destilirao amonijak. Nastaviti s destilacijom otprilike sat vremena. Nakon toga bi sastav taloga u tikvici trebao biti sirupast. Kad završi destilacija, titrirati količinu viška kiseline u prihvatnoj tikvici u skladu s postupkom metode 2.1.

Napomena 1.

Kad je otopina uzorka kiselina (dodatak od 20 ml HCl (4.1.) kako bi se rastopio uzorak), alikvotni dio koji se koristi za analizu neutralizira se na sljedeći način: u tikvici za destilaciju koja sadrži alikvotni dio dodati 250 ml vode, nužnu količinu jednog od indikatora (4.11.1., 4.11.2., 4.11.3.) i pažljivo protresti.

Neutralizirati s 2 mol/l otopine natrijevog hidroksida (4.8.) i ponovno zakiseliti s kapljicom hidrokloridne kiseline (4.1.). Tada nastaviti kako je naznačeno u 7.2. (drugi red).

7.3. Slijepa proba

Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. Kontrolno ispitivanje

Prije provođenja analize, provjeriti da aparatura ispravno radi i da se koristi pravi postupak, uz korištenje svježe pripremljene otopine natrijevog nitrata (4.13.) koji sadrži 0,050 do 0,150 g nitratnog dušika, ovisno o odabranoj varijanti.

8. Izražavanje rezultata

Vidjeti metodu 2.2.1.

Metoda 2.2.3.**Određivanje nitratnog i amonijskog dušika prema Devardi****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja nitratnog i amonijskog dušika redukcijom po Devardi (modificiran za svaku od varijanti a, b i c).

2. Područje primjene

Vidjeti metodu 2.2.1.

3. Načelo

Redukcija nitrata i nitrita u amonijak u jako lužnatoj otopini pomoću legure koja se sastoji od 45 % Al, 5 % Zn i 50 % Cu (Devardina legura). Destilacija amonijaka i određivanje prinosa u poznatom volumenu standardne sumporne kiseline; titriranje viška sumporne kiseline pomoću standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida.

4. Reagensi

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

4.1. Razrijediti hidrokloridnu kiselinu: jedan volumen HCl ($d = 1,18$) s jednim volumenom vode

4.2. Sumporna kiselina: 0,1 mol/l
4.3. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,1 mol/l

} za varijantu a.

4.4. Sumporna kiselina: 0,2 mol/l
4.5. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,2 mol/l

} za varijantu b (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).

4.6. Sumporna kiselina: 0,5 mol/l
4.7. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,5 mol/l

} za varijantu c (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).

4.8. *Devardina legura za analizu*

U praškastom obliku, tako da 90 do 100 % može proći kroz sito s otvorima manjima od 0,25 mm četvornih, 50 do 75 % može proći kroz sito s otvorima manjima od 0,075 mm četvornih.

Preporučuju se prije zapakirane boce koje sadrže najviše 100 g.

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

4.10. *Otopine indikatora*

4.10.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.

Otopina B: Otopiti 1 g metilen-plavog u vodi i doliti do jedne litre.

Izmiješati volumen A s dva volumena B.

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

4.10.2. Otopina metil-crvenog indikatora

Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator se može koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.

4.11. Etanol, 95 do 96 %

4.12. Natrijev nitrat za analizu

5. Oprema

Vidjeti metodu 2.1.

5.1. Aparatura za destilaciju koja se sastoji od tikvice okruglog dna odgovarajućeg kapaciteta spojene na hladilo pomoću cijevi za destilaciju sa štrcaljkom, opremljene i s odvajačem mjehurića postavljenim na prihvatnu tikvicu kako bi se spriječio bilo kakav gubitak amonijaka.

Vrsta aparature odobrene za ovo određivanje pokazana je, prikazujući sve dijelove konstrukcije, na slici 5.

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

5.3. Odmjerna tikvica od 500 ml

- 5.4. Rotacijska tresilica (35 do 40 okretaja u minuti)

6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. **Postupak**

- 7.1. *Pripremanje otopine za analizu*

Vidjeti metodu 2.1. „Određivanje amonijskog dušika”.

- 7.2. *Analiza otopine*

Količina nitrarnog dušika prisutnog u alikvotnom dijelu otopine ne smije prelaziti maksimalnu količinu izraženu u tablici 1.

U skladu s odabranom varijantom, staviti u prihvatnu tikvicu izmjerenu količinu standardne sumporne kiseline, kako je naznačeno u tablici 1. Dodati odgovarajuću količinu odabrane otopine indikatora (4.10.1. ili 4.10.2.) i, na kraju, dovoljno vode kako bi se dobio volumen od najmanje 50 ml. Kraj produžne cijevi na hladilu mora biti ispod površine otopine. Odvajač mjehurića napuniti destiliranom vodom.

Preciznom pipetom premjestiti alikvotni dio, kako je naznačeno u tablici 1. metode 2.1. Staviti ga u tikvicu za destilaciju.

Dodati vodu kako bi se dobio ukupni volumen od 250 do 300 ml, 5 ml etanola (4.11.), i 4 g Devardine legure (4.8.) (vidjeti napomenu 2.).

Poduzimajući sve potrebne mjere opreza kako bi se spriječio gubitak amonijaka, dodati u tikvicu oko 30 ml 30 % otopine natrijevog hidroksida (4.9.) i, na kraju, u slučaju uzoraka topljivih u kiselini, dodatnu količinu dovoljnu za neutraliziranje hidrokloridne kiseline (4.1.), koja je prisutna u alikvotnom dijelu koji se analizira. Spojiti tikvicu za destilaciju na aparaturu, uz osiguranu čvrstoću svih poveznica. Pažljivo protresti tikvicu kako bi se sastojci promiješali.

Lagano zagrijavati, tako da se otpuštanje vodika značajno smanji u roku od otprilike pola sata, a tekućina zavri. Nastaviti s destilacijom, pojačavajući zagrijavanje, tako da najmanje 200 ml destilira u vremenu od otprilike 30 minuta (ne produživati destilaciju na više od 45 minuta).

Kad je destilacija završena, odspojiti prihvatnu tikvicu, pažljivo oprati produžnu cijev i odvajač kapljica, skupljajući ostatke u bocu za titriranje. Titrirati višak kiseline u skladu s postupkom u metodi 2.1.

Napomena 2.

Kad su prisutne kalcijeve soli kao kalcijev nitrat i kalcijev amonijev nitrat, prije destilacije je nužno za svaki gram uzorka prisutan u alikvotnom dijelu dodati 0,700 g natrijevog fosfata ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kako bi se spriječilo stvaranje $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- 7.3. *Slijepa proba*

Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

- 7.4. *Kontrolno ispitivanje*

Prije provođenja analize, provjeriti da aparatura ispravno radi i da se koristi prava metoda, uz korištenje alikvotnog dijela svježe pripremljene otopine natrijevog nitrata (4.12.) koji, u skladu s odabranom varijantom, sadrži 0,050 do 0,150 g nitrarnog dušika.

8. **Izražavanje rezultata**

Vidjeti metodu 2.2.1.

Metoda 2.3.

Određivanje ukupnog dušika

Metoda 2.3.1.

Određivanje ukupnog dušika u kalcijevom cijanamidu bez nitrata

1. Opseg

Ovaj dokument definira postupak određivanja ukupnog dušika u kalcijevom cijanamidu bez nitrata.

2. Područje primjene

Isključivo za kalcijev cijanamid (bez nitrata).

3. Načelo

Po Kjeldahlovom postupku, nastali amonijski dušik istisnut je natrijevim hidroksidom, prikupljen i procijenjen u standardnoj otopini sumporne kiseline.

4. Reagensi

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

4.1. Razrijediti sumpornu kiselinu ($d_{20} = 1,54 \text{ g/ml}$); jedan volumen sumporne kiseline ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) s jednim volumenom vode

4.2. Kalijev sulfat za analizu

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

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

4.5.	Sumporna kiselina: 0,1 mol/l	}	za varijantu a (vidjeti metodu 2.1.).
4.6.	Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,1 mol/l		

4.7.	Sumporna kiselina: 0,2 mol/l	}	za varijantu b (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).
4.8.	Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,2 mol/l		

4.9.	Sumporna kiselina: 0,5 mol/l	}	za varijantu c (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).
4.10.	Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,5 mol/l		

4.11. Otopine indikatora

4.11.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.

Otopina B: Otopiti 1 g metilen-plavog u vodi i doliti do jedne litre.

Izmiješati volumen A s dva volumena B.

Ovaj indikator je ljubičast u kiselj otopini, siv u neutralnoj otopini i zelen u lužnatoj otopini. Koristiti 0,5 ml (10 kapi) otopine ovog indikatora.

4.11.2. Otopina metil-crvenog indikatora

Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno. Ovaj se indikator može koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.

4.12. Glatke granule kamena plavca, oprane u hidrokloridnoj kiselini i kalcinirane

4.13. Kalijev tiocijanat za analizu

5. **Oprema**

5.1. Aparatura za destilaciju, vidjeti metodu 2.1. „Određivanje amonijskog dušika”

5.2. Kjeldahlova tikvica, dugog vrata, odgovarajućeg kapaciteta

5.3. Pipete od 50, 100 i 200 ml

5.4. Odmjerna tikvica od 250 ml

6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. **Postupak**

7.1. *Pripremanje otopine za analizu*

Izvagati, do točnosti 0,001 g, 1 g uzorka i staviti ga u Kjeldahlovu tikvicu. Dodati 50 ml razrijeđene sumporne kiseline (4.1.), 10 do 15 g kalijevog sulfata (4.2.) i propisani katalizator (4.3.). Polako zagrijavati kako bi uklonili vodu, pažljivo kipjeti dva sata, pustiti da se ohladi i razrijediti sa 100 do 150 ml vode. Ponovno ohladiti, premjestiti cijelu količinu otopine u odmjernu tikvicu od 250 ml, povećati volumen vodom i filtrirati kroz suhi filter u suhu tikvicu.

7.2. *Analiza otopine*

Pipetom premjestiti, u skladu s odabranom varijantom (vidjeti metodu 2.1.), 50, 100 ili 200 ml tako dobivene otopine i destilirati amonijak kako je opisano u metodi 2.1., uz dodavanje dovoljne količine otopine NaOH (4.4.), kako bi osigurali značajan višak.

7.3. *Slijepa proba*

Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. *Kontrolno ispitivanje*

Prije provođenja analize, provjeriti da aparatura ispravno radi i da se koristi prava metoda, uz korištenje alikvotnog dijela svježe pripremljene otopine kalijevog cijanata (4.13.), procjenjujući koncentraciju dušika u uzorku.

8. **Izražavanje rezultata**

Izraziti rezultat kao postotak dušika (N) sadržanog u gnojivu dobivenom na 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. **Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja ukupnog dušika u kalcijevom cijanamidu.

2. **Područje primjene**

Metoda se primjenjuje na kalcijev cijanamid koji sadrži nitrate.

3. **Načelo**

Izravna primjena Kjeldahlove metode ne može se provesti na kalcijevim cijanamidima koji sadrže nitrato. Iz tog razloga nitratni dušik reducira se u amonijak metalnim željezom i kositrenim kloridom prije Kjeldahlovog razlaganja.

4. **Reagensi**

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

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

4.2. Željezo u prahu reducirano vodikom

4.3. Kalijev sulfat, fino samljeven, za analizu

4.4. Sumporna kiselina: 0,1 mol/l

4.5. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,1 mol/l

} za varijantu a (vidjeti metodu 2.1.).

4.6. Sumporna kiselina: 0,2 mol/l

4.7. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,2 mol/l

} za varijantu b (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).

4.8. Sumporna kiselina: 0,5 mol/l

4.9. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,5 mol/l

} za varijantu c (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).

4.10. *Otopine indikatora*

4.10.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.

Otopina B: Otopiti 1 g metilen-plavog u vodi i doliti do jedne litre.

Izmiješati volumen A s dva volumena B.

Ovaj indikator je ljubičast u kiseljoj otopini, siv u neutralnoj otopini i zelen u lužnatoj otopini. Rabiti 0,5 ml (10 kapi) otopine ovog indikatora.

4.10.2. Otopina metil-crvenog indikatora

Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno. Ovaj se indikator može koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.

4.11. *Otopina kositrenog klorida*

Rastopiti 120 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u 400 ml koncentrirane hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) i doliti vodu do jedne litre. Otopina mora biti potpuno bistra i svježje pripremljena. Nužno je provjeriti reducirajuću snagu kositrenog klorida.

Napomena

Rastopiti 0,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u 2 ml koncentrirane hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) i doliti vodu do 50 ml. Onda dodati 5 g Rochelleove soli (kalijev natrijev tartarat) i dovoljnu količinu natrijevog bikarbonata za analizu kako bi otopina pokazala lužnatu reakciju na probi s lakmus papirom.

Titrirati s 0,1 mol/l jodne otopine u prisutnosti otopine škroba kao indikatora.

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

Najmanje 80 % ukupnog kositra prisutnog u tako pripremljenoj otopini mora biti u bivalentnom obliku. Za titriranje najmanje 35 ml mora se koristiti 0,1 mol/l jodne otopine.

- 4.12. Otopina natrijevog hidroksida koji sadrži oko 30 % NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml), bez amonijaka
- 4.13. *Standardna nitratno-amonijačna otopina*
Izvagati 2,5 g kalijevog nitrata za analizu i 10,16 g amonijevog sulfata za analizu i staviti ih u odmjernu tikvicu od 250 ml. Rastopiti u vodi i doliti do 250 ml. 1 ml ove otopine sadrži 0,01 g dušika.
- 4.14. Glatke granule kamena plavca, oprane u hidrokloridnoj kiselini i kalcinirane
5. **Oprema**
Vidjeti metodu 2.3.1.
6. **Pripremanje uzorka**
Vidjeti metodu 1.
7. **Postupak**
- 7.1. *Pripremanje otopine*
Izvagati, do točnosti 0,001 g, 1 g uzorka i staviti ga u Kjeldahlovu tikvicu. Dodati 0,5 g željeza u prahu (4.2.) i 50 ml otopine kositrete klorida (4.11.), promiješati i ostaviti da stoji pola sata. Dok stoji, ponovno promiješati nakon 10 do 20 minuta. Tada dodati 10 g kalijevog sulfata (4.3.) i 30 ml sumporne kiseline (4.1.). Zakipjeti i nastaviti postupak sat vremena nakon što se pojavi bijela para. Ostaviti da se ohladi i razrijediti s 100 do 150 ml vode. Premjestiti cijelu količinu otopine u odmjernu tikvicu od 250 ml, ohladiti i povećati volumen vodom, promiješati i filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik. Nakon toga, umjesto izvlačenja suspenzije zbog primjene varijanti a, b ili c, korištene u metodi 2.1., amonijski dušik u ovoj otopini također se može izravno destilirati, nakon dodavanja dovoljne količine natrijevog hidroksida radi velikog suviška (4.12.).
- 7.2. *Analiza otopine*
Pipetom premjestiti, u skladu s varijantom a, b ili c, korištenima u metodi 2.1., 50, 100 ili 200 ml tako dobivene otopine i destilirati amonijak kako je opisano u metodi 2.1., uz obvezno dodavanje dovoljne količine otopine natrijevog hidroksida (4.12.) u tikvicu za destilaciju, radi velikog suviška.
- 7.3. *Slijepa proba*
Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.
- 7.4. *Kontrolno ispitivanje*
Prije provođenja analize, provjeriti da aparatura ispravno radi i da se koristi prava metoda, uz korištenje standardne otopine (4.13.), koja sadrži količinu amonijskog i nitratnog dušika usporedivu s količinom cijanamida i nitratnog dušika koji se nalazi u nitriranom kalcijevom cijanamidu.

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

Provesti analizu u skladu s metodama opisanim u 7.1. i 7.2.
8. **Izražavanje rezultata**
Izraziti rezultat analize kao postotak dušika (N) sadržanom u gnojivu dobivenom na 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. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja ukupnog dušika u urei.

2. Područje primjene

Ova metoda primjenjuje se isključivo na gnojiva s ureom koja su bez nitrata.

3. Načelo

Urea se kvantitativno transformira u amonijak vrenjem u prisustvu sumporne kiseline. Tako dobiven amonijak destilira iz lužnatog medija, a destilat se skuplja u višak standardne sumporne kiseline. Višak kiseline titrira se pomoću standardne lužnate otopine.

4. Reagensi

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

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

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

4.3. Sumporna kiselina: 0,1 mol/l

4.4. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,1 mol/l

} za varijantu a (vidjeti metodu 2.1.).

4.5. Sumporna kiselina: 0,2 mol/l

4.6. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,2 mol/l

} za varijantu b (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).

4.7. Sumporna kiselina: 0,5 mol/l

4.8. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida, bez karbonata: 0,5 mol/l

} za varijantu c (vidjeti napomenu 2., metodu 2.1.).

4.9. Otopine indikatora

4.9.1. Miješani indikator

Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.

Otopina B: Otopiti 1 g metilen-plavog u vodi i doliti do jedne litre.

Izmiješati volumen A s dva volumena B.

Ovaj indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj otopini i zelen u lužnatoj otopini. Rabiti 0,5 ml (10 kapi) otopine ovog indikatora.

4.9.2. Otopina metil-crvenog indikatora

Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator se može koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.

4.10. Glatke granule kamena plavca, oprane u hidrokloridnoj kiselini i kalcinirane

4.11. Urea za analizu

5. Oprema

5.1. Aparatura za destilaciju, vidjeti metodu 2.1. „Određivanje amonijskog dušika”

5.2. Odmjerna tikvica od 500 ml

5.3. Pipete od 25, 50 i 100 ml

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Pripremanje otopine**

Izvagati, do točnosti 0,001 g, 2,5 g pripremljenog uzorka, staviti ga u Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml i navlažiti s 20 ml vode. Miješati u 20 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.1.) i dodati nekoliko staklenih kuglica za sprečavanje stvaranja grudica. Za sprečavanje prskanja, staviti stakleni lijevak s dugim nastavkom u vrat tikvice. Zagrijavati, najprije polako, a onda pojačati zagrijavanje dok se ne pojavi bijela para (30 do 40 minuta).

Ohladiti i razrijediti sa 100 do 150 ml vode. Premjestiti cijelu količinu u odmjernu tikvicu od 500 ml. Pustiti da se ohladi na sobnoj temperaturi. Povećati volumen vodom, promiješati i, ako je potrebno, filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik.

7.2. Analiza otopine

Preciznom pipetom premjestiti 25, 50 ili 100 ml tako dobivene otopine u tikvicu za destilaciju, u skladu s odabranom varijantom (vidjeti metodu 2.1.). Destilirati amonijak kako je opisano u metodi 2.1., uz dodavanje dovoljne količine NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml) (4.2.) u tikvicu za destilaciju, da se osigura znatan višak.

7.3. Slijepa proba

Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. Kontrolno ispitivanje

Prije provođenja analize, provjeriti da aparatura ispravno radi i da se koristi prava metoda, uz korištenje alikvotnog dijela svježe pripremljene otopine uree (4.11.).

8. Izražavanje rezultata

Izraziti rezultat kao postotak dušika (N) sadržanog u gnojivu dobivenom na analizu.

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

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

Varijanta c: $\% N = (35 - A) \times 1,40$

Metoda 2.4.**Određivanje cijanamidnog dušika****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja cijanamidnog dušika.

2. Područje primjene

Mješavine kalcijevog cijanamida i kalcijevog cijanamida/nitrata.

3. Načelo

Cijanamidni dušik taloži se kao srebrni spoj i procjenjuje u talogu Kjeldahlovom metodom.

4. Reagensi

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

- 4.1. Ledena octena kiselina
- 4.2. Amonijačna otopina koja sadrži 10 % masenih plinovitog amonijaka ($d_{20} = 0,96$ g/ml)
- 4.3. *Amonijačna srebrna otopina, prema Tollensu*
Izmiješati 500 ml 10 % otopine srebrnog nitrata (AgNO_3) u vodi s 500 ml 10 % amonijaka (4.2.).

Smjesu ne izlagati bez potrebe svjetlu, vrućini ili zraku. Otopina obično stoji godinama. Sve dok otopina ostane 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 za svaku procjenu ili ekvivalent količine bakrovog sulfat pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), od 0,95 do 1,25 g za svaku procjenu
- 4.7. Otopina natrijevog hidroksida, otprilike 30 % NaOH ($d_{20} = 1,33$ g/ml), bez amonijaka
- 4.8. Sumporna kiselina: 0,1 mol/l
- 4.9. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida: 0,1 mol/l
- 4.10. *Otopine indikatora*
- 4.10.1. Miješani indikator
Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.

Otopina B: Otopiti 1 g metilen-plavog u vodi i doliti do jedne litre.

Izmiješati volumen A s dva volumena B.

Ovaj indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj otopini i zelen u lužnatoj otopini. Rabiti 0,5 ml (10 kapi) otopine ovog indikatora.
- 4.10.2. Otopina metil-crvenog indikatora
Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator može se koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.
- 4.11. Glatke granule kamena plavca, oprane u hidrokloridnoj kiselini i kalcinirane
- 4.12. Kalijev tiocijanat za analizu
5. **Oprema**
- 5.1. Aparatura za destilaciju, vidjeti metodu 2.1. „Određivanje amonijskog dušika”
- 5.2. Odmjerna tikvica od 500 ml (npr. Stohmann)
- 5.3. Kjeldahlova tikvica dugog vrata, odgovarajućeg kapaciteta (300 do 500 ml)
- 5.4. Pipeta od 50 ml
- 5.5. Rotacijska treskalica (35 do 40 okretaja u minuti)
6. **Pripremanje**
Vidjeti metodu 1.
7. **Postupak**
- 7.1. *Mjere opreza*
Kod korištenja bilo koje otopine amonijskog srebra moraju se nositi zaštitne naočale. Čim se na površini tekućine pojavi tanka opna, zbog mućkanja može doći do eksplozije i neophodan je najveći oprez.

7.2. Pripremanje otopine za analizu

Izvagati, do točnosti 0,001 g, 2,5 g uzorka i staviti ga u malu staklenu stupu. Usitniti uzorak tri puta s vodom, izlijevajući vodu nakon svakog usitnjavanja u odmjernu tikvicu po Stohmannu od 500 ml (5.2.). Cijelu količinu uzorka premjestiti u odmjernu tikvicu po Stohmannovu od 500 ml i oprati stupu, tučak i lijevak vodom. Dodati vodu do otprilike 400 ml. Dodati 15 ml octene kiseline (4.1.). Tresti na rotacijskoj treskalici (5.5.) dva sata.

Dodati vode do 500 ml, izmiješati i filtrirati.

Analiza se mora provesti što je brže moguće.

7.3. Analiza otopine

Premjestiti 50 ml filtrata u čašu od 250 ml.

Dodati otopinu amonijaka (4.2.) do lagane lužnatosti i dodati 30 ml toplog amonijevog srebrnog nitrata (4.3.) kako bi se nataložila žuta srebrna mješavina cijanamida.

Ostaviti preko noći, filtrirati i oprati talog hladnom vodom dok ne bude potpuno bez amonijaka.

Staviti filter i talog, još uvijek vlažan, u Kjeldahlovu tikvicu, dodati 10 do 15 g kalijevog sulfata (4.5.), katalizator (4.6.), u propisanim omjerima, nakon toga 50 ml vode i 25 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.4.).

Polako zagrijavati tikvicu i lagano tresti dok njezin sadržaj ne počne vreti. Pojačati zagrijavanje i vreti sve dok sadržaj tikvice ne postane bezbojan ili blijedo zelen.

Pustiti da vrije sat vremena, a onda ostaviti da se ohladi.

Premjestiti cijelu količinu tekućine iz Kjeldahlove tikvice u tikvicu za destilaciju, dodati nekoliko glatkih granula kamena plavca (4.11.) i dodati vode kako bi ukupni volumen bio otprilike 350 ml. Promiješati i ohladiti.

Destilirati amonijak u skladu s metodom 2.1., varijanta a, uz dodavanje dovoljne količine otopine NaOH (4.7.) kako bi se osigurao znatan višak.

7.4. Slijepa proba

Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.5. Kontrolno ispitivanje

Prije provođenja analize, provjeriti da aparatura ispravno radi i da se koristi prava metoda, uz korištenje alikvotnog dijela standardne otopine kalijevog tiocijanata (4.12.), što odgovara 0,05 g dušika.

8. Izražavanje rezultata

Izraziti rezultat kao postotak cijanamidnog dušika (N) sadržanog u gnojivu dobivenom na analizu.

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

Metoda 2.5.

Spektrofotometrijsko određivanje biureta u urei**1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja biureta u urei.

2. Područje primjene

Ova metoda se primjenjuje isključivo na ureu.

3. Načelo

U lužnatom mediju, u prisutnosti kalij natrijevog tartarata, biureta i bivalentnog bakra iz ljubičaste bakrene mješavine. Apsorpcija otopine mjeri se pri valnoj duljini od 546nm (nanometara).

4. Reagensi

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

4.1. Metanol**4.2. Otopina sumporne kiseline, oko 0,1 mol/l****4.3. Otopina natrijevog hidroksida, oko 0,1 mol/l****4.4. Lužnata otopina kalij 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 kalij natrijevog tartarata ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Doliti do oznake. Ostaviti da stoji 24 sata prije uporabe.

4.5. Otopina bakrovog sulfata

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

4.6. Svježe pripremljena standardna otopina biureta

U odmjernoj tikvici od 250 ml, otopiti 0,250 g čistog biureta ⁽¹⁾ u vodi. Doliti 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 metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola, dopuniti do 100 ml vodom. Filtrirati ako postoje neotopljeni dijelovi.

5. Oprema**5.1. Spektrometar ili fotometar s filterima koji imaju osjetljivost i preciznost koja omogućuje količini manjoj od 0,5 % T da se reproducira ⁽²⁾.****5.2. Odmjerne tikvice od 100, 250 i 1 000 ml****5.3. Označene pipete od 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml ili bireta od 25 ml, graduirana na 0,05 ml****5.4. Čaša od 250 ml****6. Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Pripremanje kalibracijske krivulje**

Prenijeti 0, 2, 5, 10, 20, 25 i 50 ml alikvotnog dijela standardne otopine biureta (4.6.) u niz od sedam odmjernih tikvica od 100 ml. Povećati volumen do otprilike 50 ml vodom, dodati jednu kap indikatora (4.7.) i neutralizirati, ako je potrebno, sumpornom kiselinom 0,1 mol/l (4.2.). Miješati u 20 ml lužnate otopine tartarata (4.4.), a onda 20 ml bakar sulfatne otopine (4.5.).

Napomena

Ove otopine (4.4. i 4.5.) moraju se mjeriti s dvije precizne birete ili još bolje s pipetama.

Dodati destilirane vode do 100 ml, pomiješati i ostaviti da stoji 15 minuta na 30 (± 2) °C.

⁽¹⁾ Biuret može prije toga biti pročišćen pranjem u amonijskoj otopini (10 %), a onda u acetonu i sušenjem u vakuumu.

⁽²⁾ Vidjeti točku 9. u Prilogu.

S „0” standardom otopine biureta kao referentnom otopinom, izmjeriti apsorpciju svake otopine na valnoj duljini od otprilike 546nm uz korištenje elemenata odgovarajuće valne duljine.

Nacrtati kalibracijsku krivulju, koristeći sposobnosti apsorpcije kao ordinate, a odgovarajuće količine biureta, u miligramima, kao apscise.

7.2. Pripremanje otopine za analizu

Izvagati, do točnosti 0,001 g, 10 g pripremljenog uzorka; otopiti u otprilike 150 ml vode u odmjernoj tikvici od 250 ml i doliti do oznake. Filtrirati ako je potrebno.

Napomena 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 ishlapljivanjem do volumena od otprilike 25 ml. Cijelu količinu premjestiti u odmjernu tikvicu od 250 ml. Doliti vodu do oznake. Filtrirati, ako je potrebno, kroz suhi naborani filter u suhi spremnik.

Napomena 2.

Uklanjanje neprozirnosti: ako je prisutna bilo kakva koloidna tvar, tijekom filtriranja se mogu pojaviti teškoće. Otopina namijenjena za analizu u tom slučaju priprema se na sljedeći način: otopiti uzorak za analizu u 150 ml vode, dodati 2 ml 1 mol/l hidrokloridne kiseline i filtrirati otopinu kroz dva plitka, vrlo fina filtera, u odmjernu tikvicu od 250 ml. Oprati filtere vodom i povećati volumen. Nastaviti postupak u skladu s metodom opisanom u 7.3. „Određivanje”.

7.3. Određivanje

U skladu s pretpostavljenim udjelom biureta, premjestiti 25 ili 50 ml iz otopine spomenute u 7.2. pipetom, staviti tu količinu u odmjernu tikvicu od 100 ml i neutralizirati, ako je potrebno, s 0,1 mol/l reagensa (4.2. ili 4.3.), kako je određeno, koristeći metil-crveno kao indikator i dodati, istom točnošću kao kod crtanja kalibracijske krivulje, 20 ml lužnate otopine kalij natrijevog tartarata (4.4.) i 20 ml bakrove otopine (4.5.). Povećati volumen, dobro promiješati i ostaviti da stoji 15 minuta na 30 (± 2) °C.

Nakon toga provesti fotometrijsko mjerenje i izračunati količinu biureta prisutnog u urei.

8. Izražavanje rezultata

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

gdje je:

„C” masa biureta, u miligramima, očitana iz kalibracijske krivulje,

„V” volumen alikvota.

9. Dodatak

Ako je „J₀” intenzitet zračenja monokromatskih zraka (određene valne duljine), prije nego prođe kroz prozirno tijelo, a „J” intenzitet tog zračenja nakon prolaska, onda je:

$$\text{— faktor brzine prijenosa:} \quad T = \frac{J}{J_0}$$

$$\text{— neprozirnost:} \quad O = \frac{J}{J_0}$$

$$\text{— apsorpcija:} \quad E = \log O$$

$$\text{— apsorpcija prema jedinici optičkog puta:} \quad k = \frac{E}{s}$$

$$\text{— koeficijent specifične apsorpcije:} \quad K = \frac{E}{C \times s}$$

gdje je:

s = debljina slojeva u centimetrima.

c = koncentracija miligrama u litri.

k = specifični faktor za svaku supstancu po Lambert-Beerovom zakonu.

Metode 2.6.

Određivanje različitih oblika dušika u istom uzorku

Metoda 2.6.1.

Određivanje različitih oblika dušika u istom uzorku u gnojivima koja sadrže dušik kao nitratni, amonijski, amidni i cijanamidni dušik

1. Opseg

Ovaj dokument definira postupak određivanja bilo kojeg oblika dušika u prisutnosti bilo kojeg drugog oblika.

2. Područje primjene

Bilo koje gnojivo na koje se odnosi Prilog I., a koje sadrži dušik u različitim oblicima.

3. Načelo

3.1. Ukupni topljivi i netopljivi dušik

U skladu s popisom standardnih gnojiva (Prilog I.), ovo određivanje primjenjuje se na proizvode koji sadrže kalcijev cijanamid.

3.1.1. U odsutnosti nitrata, ispitni uzorak se mineralizira izravnom Kjeldahlovom razgradnjom.

3.1.2. U prisutnosti nitrata, ispitni uzorak se mineralizira Kjeldahlovom razgradnjom nakon redukcije pomoću metalnog željeza i kositrenog klorida.

U oba slučaja, amonijak se određuje u skladu s metodom 2.1.

Napomena

Ako analiza pokaže da je udio netopljivog dušika veći od 0,5 %, zaključuje se da gnojivo sadrži druge oblike netopljivog dušika koji nije uvršten na popis Priloga I.

3.2. Oblici topljivog dušika

Određeni iz različitih alikvotnih dijelova uzetih iz iste otopine uzorka:

3.2.1. ukupni topljivi dušik:

3.2.1.1. u odsutnosti nitrata, izravnom Kjeldahlovom razgradnjom,

3.2.1.2. u prisutnosti nitrata, Kjeldahlovom razgradnjom na alikvotnom dijelu uzetom iz otopine nakon redukcije po Ulschu, a amonijak se određuje u oba slučaja, kako je opisano u metodi 2.1.;

3.2.2. ukupni topljivi dušik s izuzetkom nitratnog dušika Kjeldahlovom razgradnjom nakon eliminacije u kiselom mediju nitratnog dušika sa željeznim sulfatom, a amonijak se određuje kako je opisano u metodi 2.1.;

3.2.3. nitratni dušika prema razlikama:

3.2.3.1. u odsutnosti kalcijevog cijanamida, između 3.2.1.2. i 3.2.2. ili između potpuno topljivog dušika (3.2.1.2.) i zbroja amonijskog dušika i amidnog organskog dušika (3.2.4. + 3.2.5.),

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

3.2.4. amonijski dušik:

3.2.4.1. samo u prisutnosti amonijskog dušika i amonijskog plus nitratnog dušika, uz primjenu metode 1.,

3.2.4.2. u prisutnosti amidnog dušika i/ili cijanamidnog dušika hladnom destilacijom, nakon što je postao lagano lužnat, amonijak se apsorbira u standardnoj otopini sumporne kiseline i određuje kako je opisano u metodi 2.1.;

3.2.5. amidni dušik:

3.2.5.1. pretvaranjem uz korištenje ureaze, u amonijak koji se onda titrira standardnom otopinom hidrokloridne kiseline,

ili

3.2.5.2. gravimetrijski s ksantidrolom: nataloženi biuret može se pribrojiti amidnom dušiku bez velike greške, a njegov udio ostaje općenito nizak u apsolutnoj vrijednosti miješanih gnojiva,

ili

3.2.5.3. prema razlici u skladu sa sljedećom tablicom:

Primjer	Nitratni dušik	Amonijski dušik	Cijanamidni 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 srebrna mješavina, dušik procijenjen u talogu Kjeldahlovom metodom

4. **Reagensi**

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. Kalijev sulfat za analizu

4.2. Željezni prah, reduciran vodikom (propisana količina željeza mora biti u stanju reducirati najmanje 50 mg nitratnog dušika)

4.3. Kalijev tiocijanat za analizu

4.4. Kalijev nitrat za analizu

4.5. Amonijev sulfat za analizu

4.6. Urea za analizu

4.7. Razrijediti sumpornu kiselinu 1:1 prema volumenu: 1 volumen sumporne kiseline ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) u jednom volumenu vode

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

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

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

4.11. Otopina kositreteve klorida

Otopiti 120 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u 400 ml koncentrirane hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) i doliti vodu do jedne litre. Otopina mora biti savršeno bistra i pripremljena odmah prije uporabe.**Napomena:**

Nužno je provjeriti reducirajuću snagu kositreteve klorida: rastopiti 0,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u 2 ml koncentrirane hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) i dodati vodu do 50 ml. Onda dodati 5 g Rochelleove soli (kalijev natrijev tartarat) i dovoljnu količinu natrijevog bikarbonata za analizu kako bi otopina pokazala lužnatu reakciju na probi s lakmus papirom.

Titrirati s 0,1 mol/l jodne otopine u prisutnosti otopine škroba kao indikatora.

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

Najmanje 80 % ukupnog kositra prisutnog u tako pripremljenoj otopini mora biti u bivalentnom obliku. Za titriranje najmanje 35 ml mora se koristiti 0,1 mol/l jodne otopine.

- 4.12. Sumporna kiselina ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$)
- 4.13. Razrijediti hidrokloridnu kiselinu: jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) plus jedan volumen vode
- 4.14. Octena kiselina: 96 do 100 %
- 4.15. Otopina sumporne kiseline koja sadrži oko 30 % H_2SO_4 (m/V)
- 4.16. Željezni sulfat: kristalni, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 4.17. Standardna otopina sumporne kiseline: 0,1 mol/l
- 4.18. Oktanol
- 4.19. Zasićena otopina kalijevog karbonata
- 4.20. Standardna otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida: 0,1 mol/l (bez karbonata)
- 4.21. Zasićena otopina barijevog hidroksida
- 4.22. Otopina natrijevog karbonata: na 10 % (m/V)
- 4.23. Hidrokloridna kiselina: 2 mol/l
- 4.24. Standardna otopina hidrokloridne kiseline: 0,1 mol/l
- 4.25. *Otopina ureaze*
Suspendirati 0,5 g aktivne ureaze u 100 ml destilirane vode. Uz korištenje hidrokloridne kiseline 0,1 mol/l (4.24.), podesiti pH na 5,4, izmjereno pH-metrom.
- 4.26. *Ksantidrol*
Otopina na 5 % etanola ili metanola (4.31.) (ne koristiti proizvode koji imaju visoki omjer netopljivih tvari). Otopina može stajati tri mjeseca u dobro začepljenoj boci, izvan svjetla.
- 4.27. Bakrov oksid (CuO): 0,3 do 0,4 g za svaku procjenu ili ekvivalent količine bakrovog sulfat pentahidrata ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) od 0,95 do 1,25 g za svaku procjenu
- 4.28. Kuglice za vrenje, oprane u hidrokloridnoj kiselini i kalcinirane
- 4.29. *Otopine indikatora*
- 4.29.1. Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.
Otopina B: Otopiti 1 g metilen-plavog u vodi i doliti do jedne litre.
Izmiješati volumen A s dva volumena B.
Ovaj indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj otopini i zelen u lužnatoj otopini. Koristiti 0,5 ml (10 kapi) otopine ovog indikatora.
- 4.29.2. Otopina metil-crvenog indikatora
Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator može se koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.
- 4.30. *Indikator papiri*
Plavi lakmus bromtimol (ili drugi papiri osjetljivi na pH 6 do 8).
- 4.31. Etanol ili metanol: otopina 95 %
5. **Oprema**
- 5.1. *Aparatura za destilaciju*
Vidjeti metodu 2.1.

5.2. *Aparatura za procjenu amonijskog dušika u skladu s analitičkim postupkom 7.2.5.3. (vidjeti sliku 6.)*

Aparatura je sastavljena od posebno oblikovanog spremnika sa staklenim vratom, vratom sa strane, poveznom cijevi sa štrcaljkom i okomitom cijevi za uvođenje zraka. Cijevi mogu biti spojene sa spremnikom pomoću jednostavnog perforiranog gumenog čepa. Važno je da cijevi na krajevima imaju odgovarajući oblik koji pomaže uvođenju zraka, jer mjehurići plina moraju biti savršeno raspršeni po cijeloj otopini koja se nalazi u spremniku i apsorberu. Najbolje rješenje su mali komadići u obliku gljive vanjskog promjera od 20 mm i šest otvora od 1 mm na rubovima.

5.3. *Aparatura za procjenu amidnog dušika u skladu s metodom ureaze (7.2.6.1.)*

Sastoji se od Erlemeyerove tikvice od 300 ml, s odvojenim lijevkom i malim apsorberom (vidjeti sliku 7.).

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

5.5. pH-metar

5.6. Podesiva pećnica

5.7. *Stakleno posuđe:*

pipete od 2, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 ml,

Kjeldahlove tikvice dugog vrata od 300 i 500 ml,

odmjerne tikvice od 100, 250, 500 i 1 000 ml,

lončići od sinteriranog stakla, promjer pore od 5 do 15 μ ,

stupe.

6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. **Analitička tehnika**

7.1. *Potpuno topljivi i netopljivi dušik*

7.1.1. U odsutnosti nitrata

7.1.1.1. Razlaganje

Izvagati, do točnosti od 0,001 g, količinu uzorka koji sadrži najviše 100 mg dušika. Staviti ga u tikvicu aparature za destilaciju (5.1.). Dodati 10 do 15 g kalijevog sulfata (4.1.), katalizator (4.27.) i nekoliko granula za sprečavanje vrenja (4.28.). Nakon toga dodati 50 ml razrijeđene sumporne kiseline (4.7.) i dobro promiješati. Najprije lagano zagrijavati povremeno miješajući, sve dok se više ne bude stvarala pjena. Onda zagrijati tako da tekućina zavrije i ostaviti da vrije sat vremena nakon što je otopina postala bistra, sprečavajući bilo koju organsku tvar da se zaljepi na stijenke boce. Pustiti da se ohladi. Pažljivo dodati oko 350 ml vode, uz miješanje. Osigurati da topljenje bude provedeno do kraja koliko god je moguće. Pustiti da se ohladi i spojiti tikvicu na aparaturu za destilaciju (5.1.).

7.1.1.2. Destilacija amonijaka

U prihvatni spremnik aparata preciznom pipetom staviti 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,2 mol/l (4.8.). Dodati indikator (4.29.1. ili 4.29.2.). Osigurati da vrh hladila bude najmanje 1 cm ispod površine otopine.

Uz poduzimanje svih mjera opreza kako bi se izbjegao bilo kakav gubitak amonijaka, u tikvicu za destilaciju pažljivo dodati dovoljno koncentrirane otopine natrijevog hidroksida (4.9.) kako bi tekućina postala jako lužnata (obično je dovoljno 120 ml; provjeriti dodavanjem nekoliko kapi fenolftaleina. Na kraju destilacije otopina u tikvici i dalje mora biti potpuno lužnata). Podesiti zagrijavanje tikvice tako da u pola sata destilira 150 ml. Završetak destilacije provjeriti indikator papirom (4.30.). Ako nije završena, destilirati još 50 ml i ponoviti ispitivanje sve dok dodatni destilat ne reagira neutralno na indikator papir (4.30.). Tada spustimo prihvatnu posudu, destilirati još nekoliko mililitara i pročitati vrh kondenzatora. Titrirati višak kiseline standardnom otopinom kalijevog ili natrijevog hidroksida 0,2 mol/l (4.10.) dok indikator ne promijeni boju.

7.1.1.3. Slijepa proba

Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i uzeti je u obzir kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.1.1.4. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi kod slijepe probe, a stavlja se pipetom u prihvatni spremnik (5.1.), 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,2 mol/l (4.8.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, u gramima.

7.1.2. U prisutnosti nitrata

7.1.2.1. Ispitni uzorak

Izmjeriti, do točnosti od 0,001 g, količinu uzorka koji ne sadrži više od 40 mg nitrarnog dušika.

7.1.2.2. Redukcija nitrata

Pomiješati ispitni uzorak u maloj stupi s 50 ml vode. Premjestiti s minimalnom količinom destilirane vode u Kjeldahlovu tikvicu od 500 ml. Dodati 5 g reduciranog željeza (4.2.) i 50 ml otopine kositrenog klorida (4.11.). Protresti i ostaviti da stoji pola sata. Dok stoji, ponovno promiješati nakon 10 do 20 minuta.

7.1.2.3. Kjeldahlova razgradnja

Dodati 30 ml sumporne kiseline (4.12.), 5 g kalijevog sulfata (4.1.), propisanu količinu katalizatora (4.27.) i nekoliko granula za sprečavanje vrenja (4.28.). Lagano zagrijavati u lagano nagnutoj tikvici. Polagano pojačati zagrijavanje i često protresti otopinu kako bi mješavina ostala u suspenziji: tekućina potamni, a onda se razbistri u obliku žuto-zelenog bezvodnog taloga željeznog sulfata. Onda nastaviti zagrijavanje sat vremena nakon nastanka bistre otopine, održavajući je na laganom vrenju. Pustiti da se ohladi. Pažljivo staviti sadržaj tikvice u malo vode i malo-pomalo dodavati 100 ml vode. Pomiješati i premjestiti sadržaj tikvice u odmjernu tikvicu od 500 ml. Povećati volumen vodom. Pomiješati. Filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik.

7.1.2.4. Analiza otopine

U tikvicu aparata za destilaciju (5.1.) pipetom premjestiti alikvot koji sadrži najviše 100 mg dušika. Razrijediti do otprilike 350 ml destiliranom vodom, dodati nekoliko granula koje sprečavaju vrenje (4.28.), spojiti tikvicu na aparat za destilaciju i nastaviti s procjenom kako je opisano u 7.1.1.2.

7.1.2.5. Slijepa proba

Vidjeti 7.1.1.3.

7.1.2.6. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi kod slijepe probe, a stavlja se pipetom u prihvatni spremnik aparata (5.1.), 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,2 mol/l (4.8.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotnom dijelu uzetom iz 7.1.2.4.

7.2. Oblici topljivog dušika

7.2.1. Pripremanje otopine za analizu

Izmjeriti, do točnosti od 1 mg, 10 g uzorka i staviti ga u odmjernu tikvicu od 500 ml.

7.2.1.1. Kod gnojiva koja ne sadrže cijanamidni dušik

U tikvicu dodati 50 ml vode, a onda 20 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.13.). Protresti i ostaviti da stoji dok se ne prestane stvarati ugljični dioksid. Nakon toga dodati 400 ml vode i tresti pola sata na rotacijskoj tresilici (5.4.). Povećati volumen vodom, pomiješati i filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik.

7.2.1.2. Kod gnojiva koja sadrže cijanamidni dušik

U tikvicu dodati 400 ml vode i nekoliko kapi metil-crvenog (4.29.2.). Ako je potrebno, zakiseliti otopinu koristeći octenu kiselinu (4.14.). Dodati 15 ml octene kiseline (4.14.). Tresti dva sata na rotacijskoj tresilici (5.4.). Ako je potrebno, ponovno zakiseliti otopinu tijekom te operacije, koristeći octenu kiselinu (4.14.). Povećati volumen vodom, pomiješati i odmah filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik te odmah procijeniti cijanamidni dušik.

U oba slučaja, procijeniti različite topljive oblike dušika isti dan kad je načinjena otopina, počevši s cijanamidnim dušikom i amidnim dušikom, ako su prisutni.

7.2.2. Ukupni topljivi dušik

7.2.2.1. U odsutnosti nitrata

U Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml pipetom staviti alikvot filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.), koji sadrži najviše 100 mg dušika. Dodati 15 mg koncentrirane sumporne kiseline (4.12.), 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakrovog sulfata (4.27.) i nekoliko granula za sprečavanje vrenja (4.28.). Najprije lagano zagrijavati kako bi započela razgradnja, a onda staviti na višu temperaturu sve dok tekućina ne postane bezbojna ili lagano zelena, a bijela para vidljiva. Nakon hlađenja, premjestiti cijelu količinu otopine u tikvicu za destilaciju, razrijediti vodom do otprilike 500 ml i dodati nekoliko granula za vrenje (4.28.). Spojiti tikvicu na aparat za destilaciju (5.1.) i nastaviti određivanje kako je opisano u 7.1.1.2.

7.2.2.2. U prisutnosti nitrata

U Erlenmeyerovu tikvicu od 500 ml preciznom pipetom premjestiti alikvot filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.) koji ne sadrži više od 40 mg nitratnog dušika. U ovoj fazi analize sveukupna količina dušika nije važna. Dodati 10 ml sumporne kiseline na 30 % (4.15.), 5 g reduciranog željeza (4.2.) i odmah pokriti Erlenmeyerovu tikvicu prozirnim staklom. Lagano zagrijavati sve dok reakcija ne bude smirena, a ne snažna. U tom trenutku prestati sa zagrijavanjem i ostaviti tikvicu da stoji najmanje tri sata na sobnoj temperaturi. Uz vodu, premjestiti cijelu količinu tekućine u odmjernu tikvicu od 250 ml, ostavljajući nerastopljeno željezo – doliti vodu do oznake. Dobro promiješati i preciznom pipetom premjestiti u Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml alikvot koji sadrži najviše 100 mg dušika. Dodati 15 mg koncentrirane sumporne kiseline (4.12.), 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakrovog sulfata (4.27.) i nekoliko granula za sprečavanje vrenja (4.28.). Najprije lagano zagrijavati kako bi započela razgradnja, a onda staviti na višu temperaturu sve dok tekućina ne postane bezbojna ili lagano zelena, a bijela para vidljiva. Nakon hlađenja, premjestiti cijelu količinu otopine u tikvicu za destilaciju, razrijediti vodom do otprilike 500 ml i dodati nekoliko granula za sprečavanje vrenja (4.28.). Spojiti tikvicu na aparaturu za destilaciju (5.1.) i nastaviti određivanje kako je opisano u 7.1.1.2.

7.2.2.3. Slijepa proba

Vidjeti 7.1.1.3.

7.2.2.4. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi kod slijepe probe, a stavlja se pipetom u prihvatni spremnik (5.1.), 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,2 mol/l (4.8.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotnom dijelu uzetom iz 7.2.2.1. ili 7.2.2.2.

7.2.3. Potpuno topljivi dušik s iznimkom nitratnog dušika

U Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml, pipetom staviti alikvotni dio filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.), koji ne sadrži više od 50 mg dušika koji se mora odrediti. Razrijediti vodom do 100 ml, dodati 5 g željezovog sulfata (4.16.), 20 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.12.) i nekoliko granula za vrenje (4.28.). Najprije lagano zagrijavati, a onda pojačati zagrijavanje dok se ne pojavi bijela para. Nastaviti razgradnju 15 minuta. Prestati sa zagrijavanjem, uvesti bakrov oksid (4.27.) kao katalizator i ostaviti na takvoj temperaturi da se bijela para isparava sljedećih 10 do 15 minuta. Nakon hlađenja, premjestiti cijeli sadržaj Kjeldahlove tikvice u tikvicu za destilaciju na aparatu (5.1.). Razrijediti vodom do otprilike 500 ml i dodati nekoliko granula za vrenje (4.28.). Spojiti tikvicu na aparaturu za destilaciju (5.1.) i nastaviti određivanje kako je opisano u 7.1.1.2.

7.2.3.1. Slijepa proba

Vidjeti 7.1.1.3.

7.2.3.2. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi kod slijepe probe, a stavlja se pipetom u prihvatnu posudu (5.1.), 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,2 mol/l (4.8.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotnom dijelu uzetom za procjenu.

7.2.4. Nitratni dušik

7.2.4.1. U odsutnosti kalcijevog cijanamida

Dobiva se razlikom između rezultata dobivenih u 7.2.2.4. i 7.2.3.2. i/ili rezultata dobivenih u 7.2.2.4. i zbroja rezultata dobivenih u (7.2.5.2. ili 7.2.5.5.) i (7.2.6.3. ili 7.2.6.5. ili 7.2.6.6.).

7.2.4.2. U prisutnosti kalcijevog cijanamida

Dobiva se razlikom između rezultata dobivenih u 7.2.2.4. i 7.2.3.2. i između rezultata dobivenih u 7.2.2.4. i zbroja rezultata dobivenih u (7.2.5.5.), (7.2.6.3. ili 7.2.6.5. ili 7.2.6.6.) i (7.2.7.).

7.2.5. Amonijski dušik

7.2.5.1. Samo u prisutnosti amonijskog dušika i amonijskog plus nitratnog dušika

U tikvicu za destilaciju (5.1.) preciznom pipetom premjestiti alikvotni dio filtrata (7.2.1.1.), koji sadrži najviše 100 mg amonijskog dušika. Dodati vodu kako bi se dobio ukupni volumen od 350 ml i nekoliko granula za vrenje (4.28.) kako bi se omogućilo vrenje. Spojiti tikvicu na aparat za destilaciju, dodati 20 ml otopine natrijevog hidroksida (4.9.) i destilirati kako je opisano u 7.1.1.2.

7.2.5.2. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi kod slijepe probe, a stavlja se pipetom u prihvatnu posudu (5.1.), 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,2 mol/l (4.8.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotnom dijelu uzetom za procjenu.

7.2.5.3. U prisutnosti uree i/ili cijanamidnog dušika

U suhu tikvicu aparature (5.2.) preciznom pipetom premjestiti alikvotni dio filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.), koji sadrži najviše 20 mg amonijskog dušika. Tada sastaviti aparaturu. U Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml, pipetom staviti 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,1 mol/l (4.17.) i dovoljno destilirane vode da bi razina tekućine bila otprilike 5 cm iznad otvora prijenosne cijevi. Kroz bočni vrat reakcijske tikvice, dodati destiliranu vodu kako bi se sadržaj povećao do 50 ml. Pomiješati. Da se izbjegne stvaranje pjene tijekom areacije, dodati nekoliko kapi oktanola (4.18.). Nakon toga, tekućinu učiniti lužnatom uz korištenje 50 ml zasićene otopine kalijevog karbonata (4.19.) i odmah početi odvajati amonijak koji se na takav način oslobodio iz hladne suspenzije. Snažno strujanje zraka potrebno na kraju (protok od otprilike tri litre u minuti) pročišćavanjem kroz boce perlice koje sadrže razrijeđenu sumpornu kiselinu i razrijeđeni natrijev hidroksid. Umjesto korištenja zraka pod tlakom također je moguće raditi i u vakuumu (vodena pumpa) pod uvjetom da je ulazna cijev hermetički spojena sa spremnikom koji se koristi za sakupljanje amonijaka. Izdvajanje amonijaka obično je gotovo nakon tri sata. Ipak, dobro je biti siguran i promijeniti prihvatnu tikvicu. Kad je postupak završen, odvojiti tikvicu od aparata, očistiti vrh cijevi i stijenke tikvice s malo destilirane vode. Titrirati višak kiseline standardnom otopinom natrijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.20.), sve dok indikator ne postane siv (4.29.1.).

7.2.5.4. Slijepa proba

Vidjeti 7.1.1.3.

7.2.5.5. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l, koji se koristi kod slijepa probe, a stavlja se pipetom u Erlenmeyerovu tikvicu na aparatu (5.2.), 50 ml standardne otopine sumporne kiseline 0,1 mol/l (4.17.),

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotnom dijelu uzetom za analizu.

7.2.6. Amidni dušik

7.2.6.1. Metoda ureaze

U odmjernu tikvicu od 500 ml, preciznom pipetom premjestiti alikvotni dio filtrata (7.2.1.1. ili 7.2.1.2.), koji ne sadrži više od 250 mg amidnog dušika. Kako bi se nataložili fosfati, dodati malo zasićene otopine barijevog hidroksida (4.21.) sve dok se talog više ne bude pojavljivao. Nakon toga eliminirati višak barijevih iona (i bilo kojih otopljenih kalcijevih iona) pomoću otopine 10 % natrijevog karbonata (4.22.).

Ostaviti da stoji i provjeriti je li taloženje u cijelosti završeno. Dopuniti do oznake, pomiješati i filtrirati kroz naborani filter. U Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml na aparaturi (5.3.) pipetom staviti 50 ml filtrata. Zakiseliti filtrat hidrokloridnom kiselinom 2 mol/l (4.23.), sve dok se ne dobije pH od 3,0 izmjeren pH-metrom (5.5.). Tada povećati pH na 5,4 natrijevim hidroksidom 0,1 mol/l (4.20.).

Kako bi se izbjegli gubici amonijaka tijekom razlaganja ureaze, zatvoriti Erlenmeyerovu tikvicu čepom s lijevkom za odjeljivanje i malom posudom za sakupljanje kapljica, a koja sadrži točno 2 ml standardne otopine hidrokloridne kiseline 0,1 mol/l (4.24.). Kroz lijevak za odjeljivanje dodati 20 ml otopine ureaze (4.25.) i ostaviti da stoji sat vremena na 20 do 25 °C. Nakon toga pipetom staviti 25 ml standardne otopine hidrokloridne kiseline 0,1 mol/l (4.24.) u lijevak za odjeljivanje, puštajući da teče u otopinu, a onda isprati s malo vode. Na isti način premjestiti cijelu količinu sadržaja zaštitnog spremnika u otopinu koja se nalazi u Erlenmeyerovoj tikvici. Titrirati višak kiseline standardnom otopinom natrijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.20.), sve dok se ne dobije pH od 5,4, izmjeren pH-metrom.

7.2.6.2. Slijepa proba

Vidjeti 7.1.1.3.

7.2.6.3. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l, koji se koristi kod slijepe probe, a provodi se u istim uvjetima kao i analiza,

A = ml standardne otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l, koji se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotnom dijelu uzetom za analizu.

Napomena

- (1) Nakon taloženja kod otopine barijevog hidroksida i natrijevog karbonata, doliti do oznake, filtrirati i neutralizirati što je brže moguće.
- (2) Titracijski pokus također se može provesti s indikatorom (4.29.2.), ali je tada teže primijetiti završetak titriranja.

7.2.6.4. Gravimetrijska metoda s ksanthidrolom

U čašu od 250 ml, preciznom pipetom premjestiti alikvot 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 jednu minutu, ostaviti svaki talog da stoji pet minuta. Filtrirati na ravnoj podlozi u čaši od 100 ml, oprati s nekoliko mililitara octene kiseline (4.14.), nakon toga, kap po kap, dodati filtratu 10 ml ksanthidrola (4.26.), neprestano miješajući staklenim štapićem. Ostaviti da stoji sve dok se ne pojavi talog i nakon tog trenutka miješati ponovno jednu ili dvije minute. Ostaviti da stoji sat i pol. Filtrirati kroz stakleni lončić za filtriranje, koji je prije toga osušen i izvagan, lagano pritišćući; tri puta oprati s 5 ml etanola (4.31.), bez eliminiranja sve octene kiseline. Staviti u sušionik i ostaviti na temperaturi od 130 °C sat vremena (ne prelaziti preko 145 °C). Ostaviti da se ohladi u eksikatoru i izvagati.

7.2.6.5. Izražavanje rezultata

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

gdje je

m₁ = masa dobivenog taloga, u gramima,

M₂ = masa uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotnom dijelu uzetom za procjenu.

Ispraviti za slijepu probu. Općenito govoreći, biuret se može mjeriti amidnim dušikom bez velike pogreške, jer njegov udio ostaje mali u apsolutnoj vrijednosti miješanih gnojiva.

7.2.6.6. Metoda prema razlici

Amidni dušik također se može izračunati u skladu sa sljedećom tablicom:

Primjer	Nitratni dušik	Amonijski dušik	Cijanamidni dušik	Razlika
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 ga u čašu od 250 ml. Nastaviti analizu u skladu s metodom 2.4.

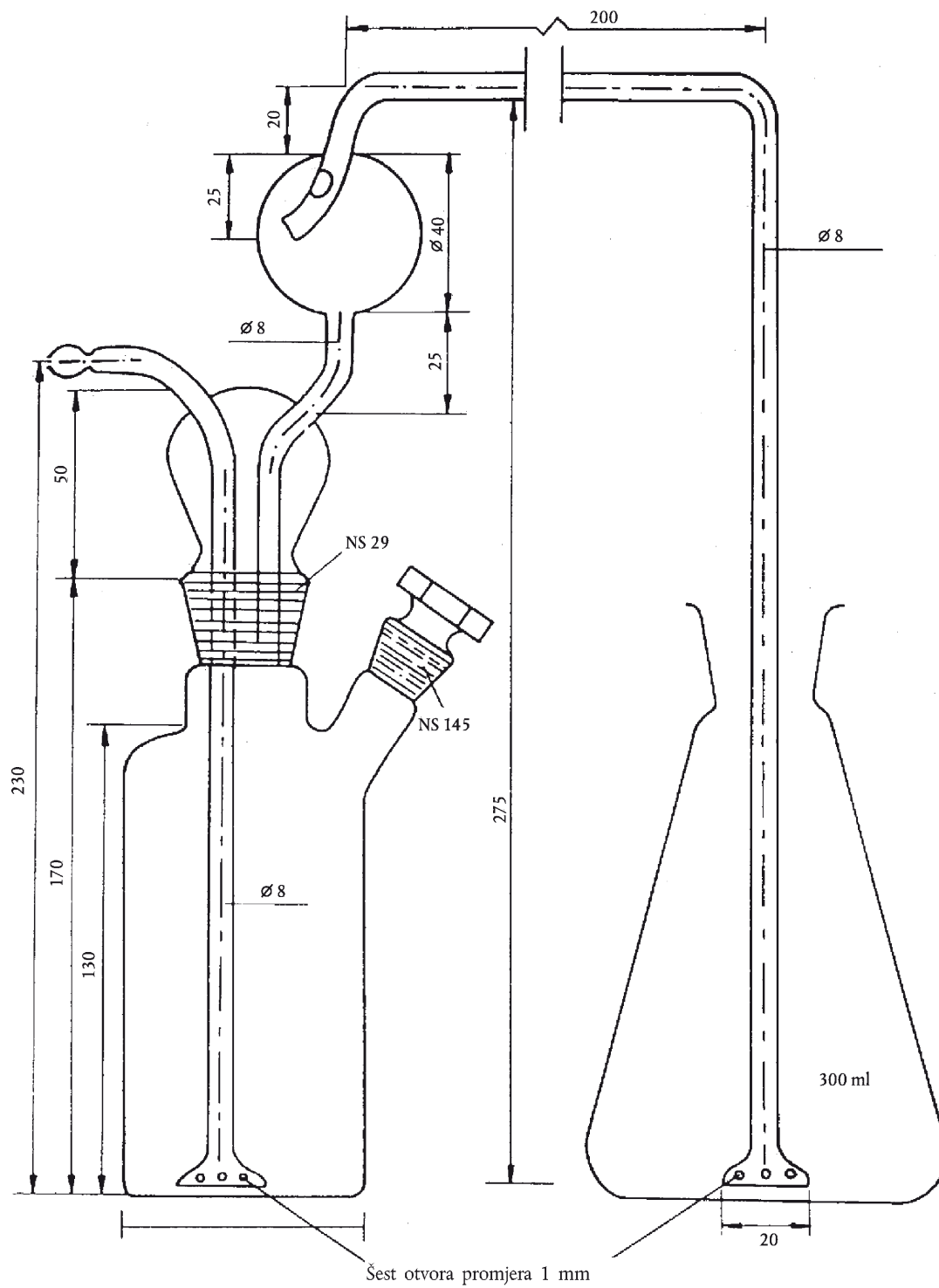
8. **Provjera rezultata**

8.1. U nekim slučajevima, može se pojaviti razlika između ukupnog dušika dobivenog izravno iz izvaganog uzorka (7.1.) i ukupnog topljivog dušika (7.2.2.). Ipak, razlika ne smije biti veća od 0,5 %. Ako nije tako, gnojivo sadrži oblike netopljivog dušika koji se ne nalaze na popisu Priloga I.

8.2. Prije svake analize, provjeriti da aparatura pravilno radi i da se koristi prava metoda, sa standardnom otopinom koja uključuje različite oblike i omjere slične onima u ispitnom uzorku. Ova standardna otopina priprema se iz standardnih otopina kalijevog tiocijanata (4.3.), kalijevog nitrata (4.4.), amonijevog sulfata (4.5.) i uree (4.6.).

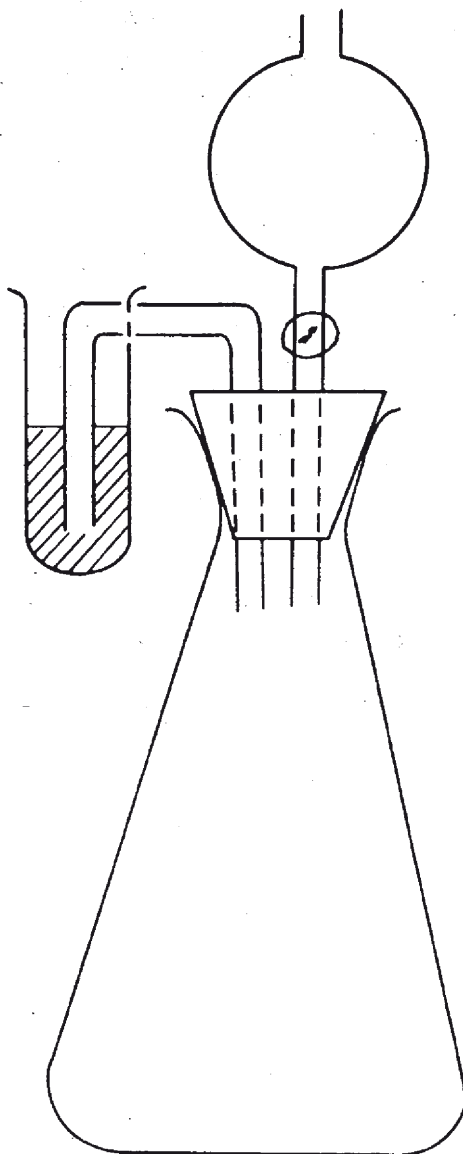
Slika 6.

Oprema za procjenu amonijskog dušika (7.2.5.3.)



Slika 7.

Uređaj za procjenu 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**1. Cilj**

Svrha ovog dokumenta jest odrediti pojednostavljenu metodu za određivanje različitih oblika dušika u gnojivima koja sadrže dušik samo kao nitratni, amonijski i amidni dušik.

2. Područje primjene

Ova metoda može se koristiti za sva gnojiva spomenuta u Prilogu I. koja sadrže isključivo nitratni, amonijski ili amidni dušik.

3. Načelo

Sljedeće odredbe provode se na različitim dijelovima otopine jednog uzorka:

3.1. Ukupni topljivi dušik:

3.1.1. u odsutnosti nitrata, izravnom Kjeldahlovom razgradnjom otopine.

3.1.2. u prisutnosti nitrata, Kjeldahlovom razgradnjom nakon redukcije po Ulschu; u oba slučaja amonijak se određuje kako je opisano u metodi 2.1.;

3.2. ukupni topljivi dušik s izuzetkom nitrarnog dušika Kjeldahlovom razgradnjom nakon eliminacije u kiselom mediju nitrarnog dušika sa željeznim sulfatom, a amonijak se određuje kako je opisano u metodi 2.1.;

3.3. nitratni dušik, prema razlikama 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 lagane alkalizacije; amonijak se hvata u otopini sumporne kiseline i određuje se kao u metodi 2.1.;

3.5. amidni dušik, ili:

3.5.1. pretvaranjem, uz korištenje ureaze, u amonijak, koji se određuje titriranjem sa standardnom otopinom hidro-kloridne kiseline,

3.5.2. gravimetrijom, uz korištenje ksanthidrola: nataloženi biuret može se uzeti zajedno s amidnim dušikom uz malo pogrešaka: njegova razina obično je mala u odnosu na apsolutnu vrijednost u miješanim gnojivima,

3.5.3. prema razlici u skladu sa sljedećom tablicom:

Primjer	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 analizu reducirano vodikom (točno određeni iznos željeza mora biti u stanju reducirati najmanje 50 mg nitrarnog dušika N)

4.3. Kalijev nitrat za analizu

4.4. Amonijev sulfat za analizu

4.5. Urea za analizu

4.6. Otopina sumporne kiseline: 0,2 mol/l

4.7. Koncentrirana otopina natrijevog hidroksida: otprilike 30 % (m/V) vodene otopine NaOH, bez amonijaka

- 4.8. Otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida: 0,2 mol/l, bez karbonata
- 4.9. Gustoća sumporne kiseline ($d_{20} = 1,84$ g/ml)
- 4.10. Razrijediti hidrokloridnu kiselinu: jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) plus jedan volumen vode
- 4.11. Octena kiselina: 96 do 100 %
- 4.12. Otopina sumporne kiseline koja sadrži oko 30 % H_2SO_4 (m/V.), bez amonijaka
- 4.13. Željezov sulfat: kristalni, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- 4.14. Titrirana otopina sumporne kiseline: 0,1 mol/l
- 4.15. Oktanol
- 4.16. Zasićena otopina kalijevog karbonata
- 4.17. Titrirana otopina natrijevog ili kalijevog hidroksida: 0,1 mol/l
- 4.18. Zasićena otopina barijevog hidroksida
- 4.19. Otopina natrijevog karbonata: 10 % (m/V)
- 4.20. Hidrokloridna kiselina: 2 mol/l
- 4.21. Otopina hidrokloridne kiseline: 0,1 mol/l
- 4.22. Otopina ureaze
Pripremiti suspenziju 0,5 g aktivne ureaze s 100 ml destilirane vode. Uz korištenje hidrokloridne kiseline 0,1 mol/l (4.21.) podesiti pH na 5,4, izmjereno pH-metrom.
- 4.23. *Ksanthidrol*
5 % -tna otopina u etanolu ili metanolu (4.28.) (ne koristiti proizvode koji imaju visoki omjer netopljivih tvari). Otopina može stajati tri mjeseca u dobro začepljenoj boci, izvan svjetla.
- 4.24. *Katalizator*
Bakrov oksid (CuO): 0,3 do 0,4 g za svako određivanje ili ekvivalent količine bakrovog sulfat pentahidrata ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) od 0,95 do 1,25 g za svako određivanje.
- 4.25. Granule za vrenje, oprane u hidrokloridnoj kiselini i povapnjene
- 4.26. Otopine indikatora
- 4.26.1. Miješani indikator
Otopina A: Otopiti 1 g metil-crvenog u 37 ml otopine natrijevog hidroksida 0,1 mol/l i doliti vodu do jedne litre.
Otopina B: Otopiti 1 g metilen-plavog u vodi i doliti do jedne litre.
Izmiješati volumen A s dva volumena B.
Ovaj indikator je ljubičast u kiseloj otopini, siv u neutralnoj otopini i zelen u lužnatoj otopini. Koristiti 0,5 ml (10 kapi) otopine ovog indikatora.
- 4.26.2. Otopina metil-crvenog indikatora
Otopiti 0,1 g metil-crvenog u 50 ml 95 % etanola. Doliti vode do 100 ml i filtrirati ako je potrebno. Ovaj indikator se može koristiti (četiri do pet kapi) umjesto prethodnog.
- 4.27. *Indikator papiri*
Plavi lakmus bromotimol (ili drugi papiri osjetljivi na pH 6 do 8).
- 4.28. Etanol ili metanol: otopina 95 %

5. Oprema**5.1. Aparatura za destilaciju**

Vidjeti metodu 2.1.

5.2. Uređaj za određivanje amonijskog dušika (7.5.1.)

Vidjeti metodu 2.6.1. i sliku 6.

5.3. Aparatura za određivanje amonijskog dušika metodom ureaze (7.6.1.)

Vidjeti metodu 2.6.1. i sliku 7.

5.4. Rotacijska tresilica (35 do 40 okretaja u minuti)**5.5. pH-metar****5.6. Stakleno posuđe:**

pipete od 2, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 ml,

Kjeldahlove tikvice dugog vrata od 300 i 500 ml,

odmjerne tikvice od 100, 250, 500 i 1 000 ml,

filter lončići od taljenog stakla, promjer pore, 5 do 15 μ ,

stupa.

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Metode**7.1. Pripremanje otopine za analizu**

Izvagati, do točnosti od 1 mg, 10 g uzorka i premjestiti ga u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dodati 50 ml vode, a onda 20 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.10.). Protresti. Pustiti da miruje sve dok ne prestane ispuštanje CO₂. Dodati 400 ml vode; tresti pola sata (5.4.); povećati volumen vodom, homogenizirati, filtrirati na suhom filteru u suhi spremnik.

7.2. Ukupni dušik**7.2.1. U odsutnosti nitrata**

U Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml pipetom staviti dio filtrata (7.1.), koji sadrži najviše 100 mg dušika. Dodati 15 mg koncentrirane sumporne kiseline (4.9.), 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakarovog sulfata (4.24.) i nekoliko staklenih kuglica za kontrolu vrenja. Najprije lagano zagrijavati kako bi započela reakcija, a onda staviti na višu temperaturu sve dok tekućina ne postane bezbojna ili lagano zelenkasta, a bijela para vidljiva. Nakon hlađenja, premjestiti otopinu u tikvicu za destilaciju, razrijediti vodom do otprilike 500 ml i dodati nekoliko granula za vrenje (4.25.). Spojiti tikvicu na aparaturu za destilaciju (5.1.) i nastaviti određivanje kako je opisano u 7.1.1.2., metodi 2.6.1.

7.2.2. U prisutnosti nitrata

U Erlenmeyerovu tikvicu od 500 ml pipetom staviti dio filtrata (7.1.) koji ne sadrži više od 40 mg nitratnog dušika. U ovoj fazi analize sveukupna količina dušika nije važna. Dodati 10 ml sumporne kiseline od 30 % (4.12.), 5 g reduciranog željeza (4.2.) i odmah pokriti Erlenmeyerovu tikvicu satnim staklom. Lagano zagrijavati sve dok reakcija ne bude jaka, ali ne burna. Prestati sa zagrijavanjem i ostaviti bocu da stoji najmanje tri sata na sobnoj temperaturi. Premjestiti cijelu količinu tekućine u odmjernu tikvicu od 250 ml, zanemarujući nerastopljeno željezo. Doliti vodu do oznake. Pažljivo homogenizirati. Pipetom premjestiti u Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml dio koji sadrži najviše 100 mg dušika. Dodati 15 mg koncentrirane sumporne kiseline (4.9.), 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakrovog sulfata (4.24.) i nekoliko staklenih kuglica za kontrolu vrenja. Najprije lagano zagrijavati kako bi započela reakcija, a onda staviti na višu temperaturu sve dok tekućina ne postane bezbojna ili lagano zelenkasta, a bijela para vidljiva. Nakon hlađenja, premjestiti otopinu u tikvicu za destilaciju, razrijediti vodom do otprilike 500 ml i dodati nekoliko granula za vrenje (4.25.). Spojiti tikvicu na aparaturu za destilaciju (5.1.) i nastaviti određivanje kako je opisano u 7.1.1.2., metodi 2.6.1.

- 7.2.3. Slijepa proba
Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

- 7.2.4. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml titrirane otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l (4.8.), koja se koristi kod slijepe probe, a provodi se stavljanjem 50 ml titrirane 0,2 mol/l otopine sumporne kiseline u prihvatnu posudu (4.6.),

A = ml titrirane otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, u gramima, prisutna u alikvotu (7.2.1. ili 7.2.2.).

- 7.3. Ukupni dušik osim nitrarnog N

- 7.3.1. Analiza

U Kjeldahlovu tikvicu od 300 ml pipetom staviti alikvot filtrata (7.1.), koji ne sadrži više od 50 mg N za određivanje. Razrijediti sa 100 ml vode, dodati 5 g željezovog sulfata (4.13.), 20 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.9.) i nekoliko staklenih kuglica za kontrolu vrenja. Najprije lagano zagrijavati kako bi započela reakcija, a onda jače dok se ne pojavi bijela para. Nastaviti reakciju još 15 minuta. Prestati zagrijavati, uvesti 0,4 g bakrovog oksida ili 1,25 g bakrovog sulfata (4.24.) kao katalizatora. Nastaviti zagrijavanje i zadržati prisustvo bijele pare 10 do 15 minuta. Nakon hlađenja, premjestiti cijeli sadržaj Kjeldahlove tikvice u tikvicu za destilaciju (5.1.). Razrijediti vodom do otprilike 500 ml i dodati nekoliko granula za vrenje (4.25.). Spojiti tikvicu na aparaturu za destilaciju i nastaviti određivanje kako je opisano u 7.1.1.2, metodi 2.6.1.

- 7.3.2. Slijepa proba
Vidjeti 7.2.3.

- 7.3.3. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml titrirane otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l (4.8.), koja se koristi kod slijepe probe, a provodi se stavljanjem pipetom 50 ml titrirane 0,2 mol/l otopine sumporne kiseline (4.6.) u prihvatnu posudu,

A = ml titrirane otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,2 mol/l, koji se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, u gramima, prisutna u alikvotu korištenom kod određivanja.

- 7.4. Nitrarni dušik

Dobiva se razlikom između:

$$7.2.4. - (7.5.3 + 7.6.3.)$$

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 uređaja (5.2.) pipetom staviti obrok filtrata (7.1.) koji sadrži najviše 20 mg amonijskog N. Spojiti na uređaj. U Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml pipetom staviti točno 50 ml titrirane 0,1 mol/l otopine sumporne kiseline (4.14.) i toliku količinu destilirane vode da razina tekućine bude otprilike 5 cm iznad otvora ulazne cijevi. Kroz bočni vrat na stjenci reakcijske tikvice uvesti destiliranu vodu kako bi se sadržaj povećao do 50 ml. Pomiješati. Za sprečavanje pjenjenja, dodati nekoliko kapi oktanola (4.15.). Nakon toga, dodati 50 ml zasićene otopine kalijevog karbonata (4.16.) i odmah početi odvajati amonijak koji se na takav način oslobodio iz hladne suspenzije. Snažan protok zraka koji je za to potreban (protok od otprilike tri litre u minuti) predhodno se pročišćava provođenjem kroz boce za pranje s razrijeđenom sumpornom kiselinom i razrijeđenim natrijevim hidroksidom. Umjesto zraka pod tlakom, također je moguće raditi i u vakuumu (vakum sisaljka) pod uvjetom da je ulazna cijev hermetički spojena sa spremnikom.

Uklanjanje amonijaka obično je gotovo nakon tri sata.

Ipak, dobro je biti siguran i promijeniti Erlenmeyerovu tikvicu. Kad je postupak završen, odvojiti Erlenmeyerovu tikvicu od uređaja, očistiti vrh ulazne cijevi i stijenke tikvice s malo destilirane vode i titrirati višak kiseline standardnom otopinom natrijevog hidroksida (4.17.).

7.5.2. Slijepa proba

Vidjeti 7.2.3.

7.5.3. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml titrirane otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.), koja se koristi kod slijepe probe, a provodi se stavljanjem pipetom 50 ml titrirane 0,1 mol/l otopine sumporne kiseline (4.14.) u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml na aparaturi,

A = ml titrirane otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l, koji se koristi za analizu (4.17.),

M = masa ispitnog uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotu korištenom za analizu.

7.6. *Amidni dušik*

7.6.1. Metoda ureaze

U odmjernu tikvicu od 500 ml pipetom premjestiti dio filtrata (7.1.), koji ne sadrži više od 250 mg amidnog dušika. Kako bi se nataložili fosfati, dodati malo zasićene otopine barijevog hidroksida (4.18.) sve dok se talog više ne bude pojavljivao. Nakon toga eliminirati višak barijevih iona (i bilo kojih otopljenih kalcijevih iona) pomoću 10 %-tne otopine natrijevog karbonata (4.19.). Ostaviti da stoji i provjeriti je li taloženje završeno. Dopuniti do oznake, pomiješati i filtrirati kroz naborani filter. U Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml na uređaju (5.3.) pipetom staviti 50 ml filtrata. Zakiseliti filtrat hidrokloridnom kiselinom 2 mol/l (4.20.), sve dok se ne dobije pH od 3,0 izmjeren pH-metrom (5.5.). Tada povećati pH na 5,4 natrijevim hidroksidom 0,1 mol/l (4.17.). Kako bi se izbjegli gubici amonijaka kod hidrolize ureazom, zatvoriti Erlenmeyerovu tikvicu čepom s lijevkom za odjeljivanje i malom posudom za sakupljanje kapljica, a koja sadrži točno 2 ml standardne otopine hidrokloridne kiseline 0,1 mol/l (4.21.). Pomoću kapaljke lijevka uvesti 20 ml otopine ureaze (4.22.). Ostaviti da stoji sat vremena na 20 do 25 °C. Nakon toga odpipetirati 25 ml standardne otopine hidrokloridne kiseline 0,1 mol/l (4.21.) preko lijevka, u otopinu, pa isprati s malo vode. Na isti način premjestiti cijeli sadržaj zaštitnog spremnika u otopinu koja se nalazi u Erlenmeyerovoj tikvici. Titrirati višak kiseline standardnom otopinom natrijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.), sve dok se ne dobije pH od 5,4, izmjeren pH-metrom.

Napomene

1. Nakon taloženja kod otopina barijevog hidroksida i natrijevog karbonata, doliti do oznake, filtrirati i neutralizirati što je brže moguće.
2. Titriranje se također može provesti s indikatorom (4.26.), ali je tada teže primijetiti promjenu boje.

- 7.6.2. Slijepa proba
Vidjeti 7.2.3.

- 7.6.3. Izražavanje rezultata

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

gdje je

a = ml titrirane otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.), koja se koristi kod slijepe probe, a provodi se u potpuno istim uvjetima kao i analiza,

A = ml titrirane otopine natrijevog ili kalijevog hidroksida 0,1 mol/l (4.17.), koja se koristi za analizu,

M = masa ispitnog uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotu koji se koristi za analizu.

- 7.6.4. Gravimetrijska metoda s ksantidrolom

U čašu od 100 ml pipetom premjestiti 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 bilo kakav talog da stoji pet minuta. Filtrirati, oprati s nekoliko mililitara octene kiseline (4.11.). Kap po kap, dodati filtratu 10 ml ksantidrola (4.23.), neprestano miješajući staklenim štapićem. Ostaviti da stoji sve dok se ne pojavi talog i nakon tog trenutka miješati ponovno jednu ili dvije minute. Ostaviti da stoji sat i pol. Filtrirati kroz stakleni lijevak za filtriranje, koji je prije toga osušen i izvagan, lagano pritišćući; tri puta oprati s 5 ml etanola (4.28.), bez uklanjanja sve octene kiseline. Premjestiti u sušionik i ostaviti na temperaturi od 130 °C sat vremena (ne prelaziti preko 145 °C). Ostaviti da se ohladi u eksikatoru i izvagati.

- 7.6.5. Izražavanje rezultata

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

gdje je

m = masa dobivenog taloga, u gramima,

M = masa uzorka, izražena u gramima, prisutna u alikvotu koji se koristi za određivanje.

Ispraviti za slijepu probu. Općenito govoreći, biuret se može mjeriti amidnim dušikom bez velike pogreške, jer njegov udio ostaje mali u apsolutnoj vrijednosti miješanih gnojiva.

- 7.6.6. Metoda razlike

Amidni dušik također se može izračunati u skladu sa sljedećom tablicom:

Primjer	Nitratni 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 rezultata

Prije svake analize, provjeriti funkcioniranje uređaja i ispravnu primjenu metoda korištenih sa standardnom otopinom koja sadrži različite oblike dušika u omjerima sličnim onima u uzorku. Ova standardna otopina priprema se iz titriranih otopina kalijevog nitrata (4.3.), amonijevog sulfata (4.4.) i uree (4.5.).

Metode 3.

Fosfor

Metode 3.1.

Ekstrakcije

Metoda 3.1.1.

Ekstrakcija fosfora topljivog u mineralnim kiselinama1. **Opseg**

Ovaj dokument opisuje postupak određivanja fosfora topljivog u mineralnim kiselinama.

2. **Područje primjene**

Primjenjuje se isključivo na fosfatna gnojiva navedena u Prilogu I.

3. **Načelo**

Ekstrakcija fosfora u gnojivu sa smjesom dušične i sumporne kiseline.

4. **Reagensi**

Destilirana ili demineralizirana voda.

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

4.2. Dušična kiselina ($d_{20} = 1,40$ g/ml).

5. **Oprema**

Standardna laboratorijska oprema.

5.1. Kjeldahlova tikvica, kapaciteta najmanje 500 ml, ili tikvica od 250 ml s okruglim dnom i staklenom cijevi koja čini povratno hladilo.

5.2. Odmjerna tikvica od 500 ml.

6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. **Postupak**7.1. *Uzorak*

Izvagati, do točnosti 0,001 g, 2,5 g pripremljenog uzorka i staviti ga u suhu Kjeldahlovu tikvicu.

7.2. *Ekstrakcija*

Dodati 15 ml vode i miješati tako da se održi suspenzija. Dodati 20 ml dušične kiseline (4.2.) i pažljivo dodati 30 ml sumporne kiseline (4.1.).

Kad se početna snažna reakcija smiri, polako dovesti sadržaj tikvice u stanje vrenja i pustiti da vrije 30 minuta. Pustiti da se ohladi, a onda pažljivo miješajući dodati oko 150 ml vode. Nastaviti vrenje 15 minuta.

Potpuno ohladiti i premjestiti cijelu količinu tekućine u odmjernu tikvicu od 500 ml. Povećati volumen, miješati i filtrirati kroz suhi naborani filter, bez fosfata, odbacivši prvi dio filtrata.

7.3. *Određivanje*

Određivanje fosfora provest će se prema metodi 3.2. na alikvotnom dijelu tako dobivene otopine.

Metoda 3.1.2.

Ekstrakcija fosfora topljivog u 2 % mravlje kiseline (20 g po litri)

1. **Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja fosfora topljivog u 2 % mravlje kiseline (20 g po litri).
2. **Područje primjene**

Isključivo meki prirodni fosfati.
3. **Načelo**

Kako bi se razlikovalo tvrde prirodne fosfate i meke prirodne fosfate, ekstrakcija fosfora topljivog u mravljoj kiselini provodi se u posebnim uvjetima.
4. **Reagensi**
 - 4.1. *Mravlja kiselina, 2 % (20 g po litri)*

Napomena

82 ml mravlje kiseline (koncentracija 98 do 100 %; $d_{20} = 1,22 \text{ g/ml}$) dopuniti do pet litara destiliranom vodom.
5. **Oprema**

Standardna laboratorijska oprema.

 - 5.1. Odmjerna tikvica od 500 ml (npr. Stohmannova)
 - 5.2. Rotacijska tresilica (35 do 40 okretaja u minuti)
6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.
7. **Postupak**
 - 7.1. *Uzorak*

Izvagati, do točnosti 0,001 g, 5 g pripremljenog uzorka i staviti ga u suhu odmjernu Stohmannovu tikvicu od 500 ml (5.1.) širokog vrata.
 - 7.2. *Ekstrakcija*

Uz neprestano ručno okretanje tikvice, dodati 2 % mravlje kiseline na $20 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ (4.1.) sve dok ne bude otprilike 1 cm ispod oznake i dopuniti volumen. Zatvoriti tikvicu gumenim čepom i tresti 30 minuta na $20 (\pm 2) ^\circ\text{C}$ na rotacijskoj tresilici (5.2.).

Filtrirati otopinu kroz suhi naborani filter, bez fosfata, u suhu staklenu prihvatnu posudu. Odbaciti prvi dio filtrata.
 - 7.3. *Određivanje*

Određiti fosfor prema metodi 3.2. u alikvotnom dijelu potpuno bistrog filtrata.

Metoda 3.1.3.

Ekstrakcija fosfora topljivog u 2 % limunske kiseline (20 g po litri)

1. **Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja fosfora topljivog u 2 % limunske kiseline (20 g po litri).

2. Područje primjene

Primjenjuje se isključivo na tipove bazične šljake (vidjeti Prilog I. A).

3. Načelo

Ekstrakcija fosfora iz gnojiva s 2 % otopinom limunske kiseline (20 g po litri) u danim uvjetima.

4. Reagensi

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. 2 % otopina limunske kiseline (20 g po litri), pripremljena iz kristalizirane, limunske kiseline ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)**N a p o m e n a**

Procijeniti koncentraciju ove otopine limunske kiseline titriranjem 10 ml potonje standardnom otopinom natrijevog hidroksida 0,1 mol/l, uz korištenje fenolftaleina kao indikatora.

Ako je otopina ispravna, treba se koristiti 28,55 ml standardne otopine.

5. Oprema**5.1. Rotacijska tresilica (35 do 40 okretaja u minuti)****6. Pripremanje uzorka**

Analiza se provodi na proizvodu dobivenom nakon pažljivog miješanja originalnog uzorka kako bi se osigurala homogenizacija. Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Uzorak**

Izvagati, do točnosti 0,001 g, 5 g pripremljenog uzorka i staviti ga u suhu tikvicu kapaciteta 600 ml dovoljno širokog vrata koji omogućuje da se sadržaj dobro protrese.

7.2. Ekstrakcija

Dodati 500 ($\pm$ 1) ml otopine limunske kiseline na 20 ($\pm$ 1) °C. Kod dodavanja prvih mililitara reagensa, snažno ručno protresti kako bi se spriječilo stvaranje grudica i lijepljenje supstance na stijenke. Zatvoriti bocu gumenim čepom i tresti u rotacijskoj tresilici (5.1.) točno 30 minuta na temperaturi od 20 ($\pm$ 2) °C.

Odmah filtrirati kroz suhi naborani filter, bez fosfata, u staklenu prihvatnu posudu i odbaciti prvih 20 mililitara filtrata. Nastaviti filtriranje sve dok se ne dobije dovoljna količina filtrata za provođenje određivanja fosfora.

7.3. Određivanje

Količina fosfora odredit će se prema metodi 3.2. u alikvotnom dijelu tako dobivene otopine.

Metoda 3.1.4.**Ekstrakcija fosfora koji je topljiv u neutralnom amonijevom citratu****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja fosfora topljivog u neutralnom amonijevom citratu.

2. Područje primjene

Sva gnojiva topljiva u neutralnom amonijevom citratu (vidjeti Prilog I.).

3. Načelo

Ekstrakcija fosfora pri temperaturi od 65 °C uz korištenje otopine neutralnog amonijevog citrata (pH 7,0) u posebnim uvjetima.

4. Reagens

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. Otopina neutralnog amonijevog citrata (pH 7,0)

Ova otopina po litri mora sadržavati 185 g kristalizirane limunske kiseline specifične težine od 1,09 na 20 °C i pH od 7,0.

Reagens se priprema na sljedeći način:

Rastopiti 370 g kristalizirane limunske kiseline ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) u otprilike 1,5 litre vode i načiniti približno neutralnu otopinu dodavši 345 ml otopine amonijevog hidroksida (28 do 29 % NH_3). Ako je koncentracija NH_3 niža od 28 %, dodati odgovarajuću količinu otopine amonijevog hidroksida i razrijediti limunsku kiselinu u manjoj količini vode.

Ohladiti i načiniti je potpuno neutralnom ostavivši elektrode pH-metra uronjene u otopinu. Dodati amonijak, s 28 do 29 % NH_3 , kap po kap, neprestano miješajući (mehaničkom miješalicom) sve dok se ne dobije pH od točno 7,0 na temperaturi od 20 °C. U tom trenutku povećati volumen na dvije litre i ponovno napraviti pH test. Ostaviti reagens u zatvorenom spremniku i redovito provjeravati pH.

5. Oprema

5.1. Čaša od 2 litre

5.2. pH-metar

5.3. Erlenmeyerova tikvica od 200 do 250 ml

5.4. Odmjerne tikvice od 500 ml i odmjerna tikvica od 2 000 ml

5.5. Vodena kupelj čija se temperatura termostatom može postaviti na 65 °C, opremljena odgovarajućom miješalicom (vidjeti sliku 8.).

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Uzorak**

Premjestiti 1 do 3 g gnojiva koje se mora analizirati (vidjeti Prilog I. A i B ove Uredbe) u Erlenmeyerovu tikvicu od 200 ili 250 ml koja sadrži 100 ml otopine amonijevog citrata koji je prethodno zagrijan na 65 °C.

7.2. Analiza otopine

Začepiti Erlenmeyerovu tikvicu i protresti ju kako bi nastala suspenzija gnojiva bez grudica. Na trenutak odstraniti čep radi izjednačavanja tlaka te tada ponovno zatvoriti Erlenmeyerovu tikvicu. Staviti tikvicu u vodenu kupelj, namjestiti točno na 65 °C i spojiti na miješalicu (vidjeti sliku 8.). Za vrijeme miješanja, razina otopine u boci mora stalno biti ispod razine vode u vodenoj kupelji ⁽¹⁾. Mehaničko miješanje regulirat će se tako da se osigura potpuna suspenzija.

Nakon miješanja od točno jednog sata, odstraniti Erlenmeyerovu tikvicu iz vodene kupelji.

Odmah ohladiti pod tekućom vodom do sobne temperature i odmah premjestiti cijelu količinu sadržaja iz Erlenmeyerove tikvice u odmjernu tikvicu od 500 ml s mlazom vode (boca štrcaljka). Vodom dopuniti do oznake. Dobro promiješati. Filtrirati kroz suhi naborani filter (srednja brzina, bez fosfata) u suhu prihvatnu posudu, odbacivši prvi dio filtrata (oko 50 ml).

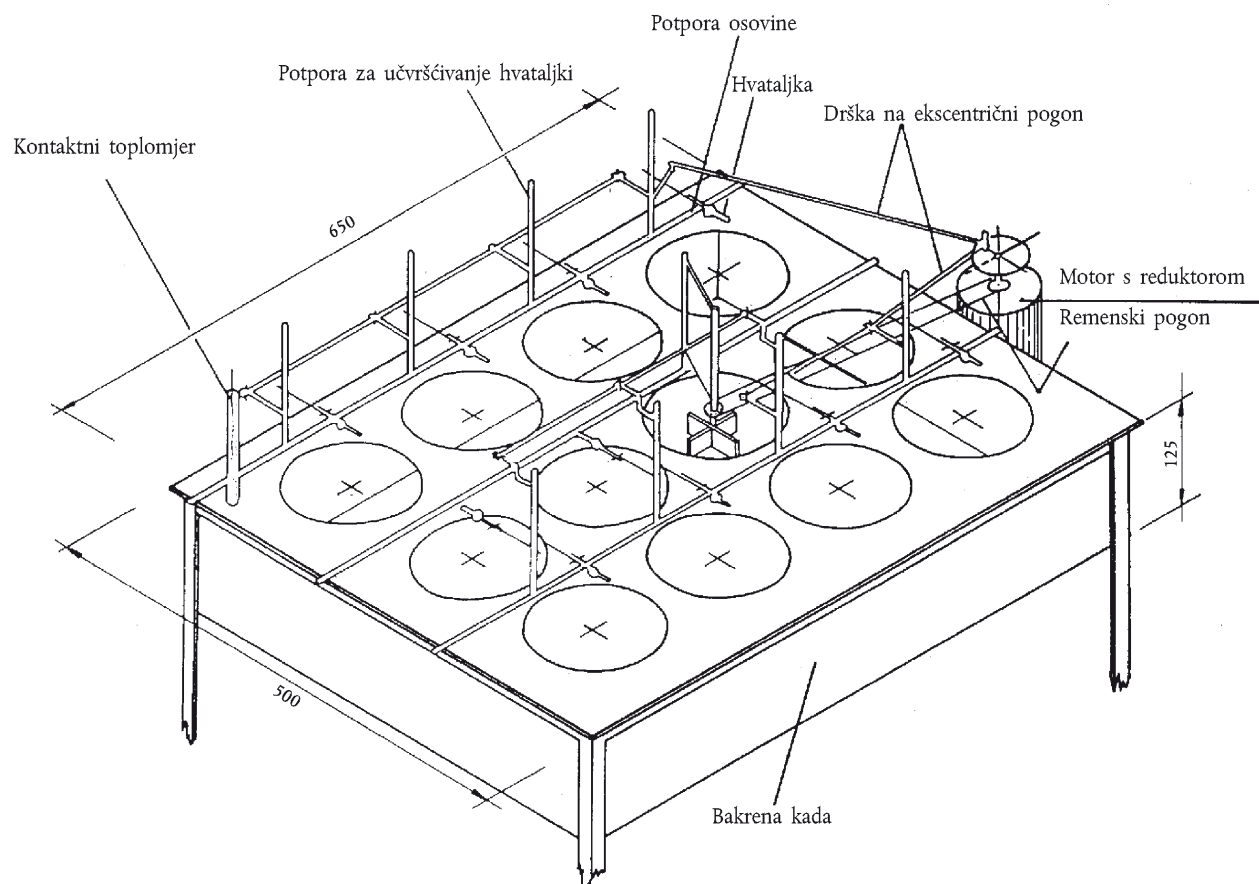
Nakon toga skupiti oko 100 ml bistrog filtrata.

7.3. Određivanje

Određiti fosfor u tako dobivenom ekstraktu prema metodi 3.2.

⁽¹⁾ Ako mehanička miješalica nije na raspolaganju, tikvica se može protresti ručno svakih pet minuta.

Slika 8.



Metode 3.1.5.

Ekstrakcija lužnatim amonijevim citratom

Metoda 3.1.5.1.

Ekstrakcija topljivog fosfora prema Petermannu na 65 °C

1. **Opseg**
Ovaj dokument definira postupak određivanja topljivog fosfora u lužnatom amonijevom citratu.
2. **Područje primjene**
Isključivo na nataloženi dikalcijev fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
3. **Načelo**
Ekstrakcija fosfora na temperaturi od 65 °C s lužnatom otopinom amonijevog citrata (Petermann) pod točno određenim uvjetima.
4. **Reagensi**
Destilirana voda ili demineralizirana voda koja ima iste karakteristike kao destilirana voda.
 - 4.1. Petermannova otopina.

4.2. **Karakteristike**

Limunska kiselina ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$): 173 g po litri.

Amonijak: 42 g po litri amonijskog dušika.

pH između 9,4 i 9,7.

Pripremanje iz diamonijevog citrata

Rastopiti 931 g diamonijevog citrata (molekularna masa 226,19) u otprilike 3 500 ml vode, u standardnoj tikvici od pet litara. Ostaviti u kupelj s tekućom vodom, promiješati i ohladiti te onda dodati male količine amonijaka. Na primjer, za $d_{20} = 906$ g/ml, što odgovara 20,81 % masenih amonijskog dušika, nužno je upotrijebiti 502 ml amonijske otopine. Podesiti temperaturu na 20 °C, dopuniti volumen destiliranom vodom do oznake. Pomiješati.

Pripremanje iz limunske kiseline i amonijaka

Rastopiti 865 g limunske kiseline monohidrata u otprilike 2 500 ml destilirane vode u posudi kapaciteta otprilike 5 litara. Staviti posudu u ledenu kupelj i uz neprestano tresenje, dodati male količine otopine amonijaka koristeći lijevak čiji držak je uronjen u otopinu limunske kiseline. Na primjer, za $d_{20} = 906$ g/ml, što odgovara 20,81 masenih % amonijskog dušika nužno je dodati 1 114 ml otopine amonijaka. Podesiti temperaturu na 20 °C, premjestiti u standardnu odmjernu tikvicu od pet litara, dopuniti volumen do oznake destiliranom vodom i pomiješati.

Provjeriti udio amonijskog dušika kako slijedi:

Premjestiti 25 ml otopine u odmjernu tikvicu od 250 ml i dopuniti volumen do oznake destiliranom vodom. Pomiješati. Odrediti udio amonijaka na 25 ml ove otopine prema metodi 2.1. Ako je koncentracija ispravna, mora se koristiti 15 ml 0,5 N mol/l H_2SO_4 .

Ako je jakost amonijskog dušika veća od 42 g po litri, NH_3 se može istjerati strujom inertnog plina ili laganim zagrijavanjem kako bi se pH vrijednost vratila na 9,7. Provesti drugo određivanje.

Ako je jakost amonijskog dušika manja od 42 g po litri, bit će potrebno dodati masu M otopine amonijaka:

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

$$\text{ili volumen } V = \frac{M}{0,906} \text{ na } 20^\circ\text{C}.$$

Ako je V manji od 25 ml, dodati limunsku kiselinu u prahu mase od $V \times 0,173$ g, izravno u tikvicu od pet litara.

Ako je V veći od 25 ml, bilo bi dobro napraviti novu litru reagensa na sljedeći način.

Izvagati 173 g limunske kiseline. Rastopiti je u 500 ml vode. I, uz poduzimanje naznačenih mjera opreza, dodati ne više od $225 + V \times 1\,206$ ml otopine amonijaka koja se koristila za pripremanje pet litara reagensa. Dopuniti volumen do oznake vodom. Pomiješati.

Pomiješati tu litru s ranije pripremljenih 4 975 ml.

5. **Oprema**

5.1. Vodena kupelj čija se temperatura može održavati na 65 (± 1) °C

5.2. Odmjerna tikvica od 500 ml (npr. Stohmannova)

6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Uzorak**

Izvagati, do točnosti 0,001 g, 1 g pripremljenog uzorka i premjestiti ga u odmjernu tikvicu od 500 ml (5.2.).

7.2. Ekstrakcija

Dodati 200 ml lužnate otopine amonijevog citrata (4.1.). Začepiti tikvicu i snažno ručno protresti kako bi se izbjeglo stvaranje grudica i kako bi se spriječilo bilo kakvo prijanjanje supstance na stijenke.

Staviti tikvicu u vodenu kupelj temperature 65 °C i u prvih pola sata protresti svakih pet minuta. Nakon svakog tresenja, podići čep kako bi se izjednačio pritisak. Razina vode u vodenoj kupelji trebala bi biti iznad razine otopine vode u boci. Ostaviti bocu u vodenoj kupelji još sat vremena na 65 °C i protresti svakih 10 minuta. Maknuti tikvicu, ohladiti do temperature od otprilike 20 °C i vodom dopuniti volumen do 500 ml. Promiješati i filtrirati kroz suhi naborani filter papir, bez fosfata, odbacivši prvi dio filtrata.

7.3. Određivanje

Određivanje ekstrahiranog fosfata izvest će se prema metodi 3.2. na alikvotnom dijelu tako dobivene otopine.

Metoda 3.1.5.2.**Ekstrakcija topljivog fosfora prema Petermannu na sobnoj temperaturi****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja fosfora topljivog u hladnom lužnatom amonijevom citratu.

2. Područje primjene

Isključivo usitnjeni fosfati.

3. Načelo

Ekstrakcija fosfora na temperaturi od oko 20 °C lužnatom otopinom amonijevog citrata (Petermannova otopina) u točno određenim uvjetima.

4. Reagens

Vidjeti metodu 3.1.5.1.

5. Oprema

5.1. Standardna laboratorijska oprema i odmjerne tikvice od 250 ml (npr. Stohmannova)

5.2. Rotacijska tresilica (35 do 40 okretaja u minuti)

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Uzorak**

Izvagati, do točnosti 0,001 g, 2,5 g pripremljenog uzorka i premjestiti ga u odmjernu tikvicu od 250 ml (5.1.).

7.2. Ekstrakcija

Dodati malo Petermannove otopine na 20 °C, vrlo snažno protresti kako bi se spriječilo stvaranje grudica i kako bi se spriječilo bilo kakvo prijanjanje supstance na stijenke boce. Nadopuniti Petermannovu otopinu do oznake i zatvoriti bocu gumenim čepom.

Tresti dva sata u rotacijskoj tresilici (5.2.). Odmah filtrirati kroz suhi naborani filter, bez fosfata, u suhi spremnik, odbacivši prvi dio filtrata.

7.3. *Određivanje*

Određivanje fosfata izvest će se prema metodi 3.2. na alikvotnom dijelu tako dobivene otopine.

Metoda 3.1.5.3.

Ekstrakcija fosfora topljivog u Joulievom lužnatom amonijevom citratu

1. **Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja fosfora topljivog u Joulievom lužnatom amonijevom citratu.

2. **Područje primjene**

Sva jednostavna i složena fosfatna gnojiva u kojima se fosfor pojavljuje u alumino-vapnenom obliku.

3. **Načelo**

Ekstrakcija snažnim tresenjem lužnate otopine amonijevog citrata definirane specifikacije (i gdje je prikladno, u prisutnosti oksina) na oko 20 °C.

4. **Reagensi**

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. *Joulieva lužnata otopina amonijevog citrata.*

Ova otopina sadrži 400 g limunske kiseline i 153 g NH_3 po litri. Njezin udio slobodnog amonijaka je otprilike 55 g po litri. Može se pripremiti jednom od metoda opisanih ispod.

4.1.1. U odmjernoj tikvici od jedne litre rastopiti 400 g limunske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) u otprilike 600 ml amonijaka ($d_{20} = 0,925 \text{ g/ml}$, tj. 200 g NH_3 po litri). Limunska kiselina dodaje se uzastopno u količinama od 50 do 80 g uz održavanje temperature ispod 50 °C. Dopuniti volumen do jedne litre amonijakom.

4.1.2. U odmjernoj tikvici od jedne litre, rastopiti 432 g dibazičnog amonijevog citrata ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$) u 300 ml vode. Dodati 440 ml amonijaka ($d_{20} = 0,925 \text{ g/ml}$). Dopuniti volumen do jedne litre vodom.

Napomena

Provjera ukupnog udjela amonijaka.

Uzeti 10 ml uzorka otopine citrata i staviti ga u tikvicu od 250 ml. Dopuniti volumen destiliranom vodom. Odrediti udio amonijskog dušika na 25 ml ove otopine u skladu s metodom 2.1.

$$1 \text{ ml } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol/l} = 0,008516 \text{ g } \text{NH}_3$$

U ovim uvjetima, reagens se smatra ispravnim kad je broj mililitara pri titriranju između 17,7 i 18 ml.

Ako nije tako, dodavati 4,25 ml amonijaka ($d_{20} = 0,925 \text{ g/ml}$) po 0,1 ml ispod 18 ml, kako je naznačeno iznad.

4.2. 8-hidroksikinolin u prahu (oksin)

5. **Oprema**

5.1. Standardna laboratorijska oprema i mala stupa od stakla ili porculana s tučkom

5.2. Odmjerna tikvica od 500 ml

5.3. Odmjerna tikvica od 1 000 ml

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

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Uzorak**

Izvagati, do točnosti 0,0005 g, 1 g pripremljenog uzorka i staviti ga u malu stupu. Dodati oko 10 kapi citrata (4.1.) kako bi se navlažio i zdrobiti ga vrlo pažljivo tučkom.

7.2. Ekstrakcija

Dodati 20 ml amonijevog citrata (4.1.) i pomiješati u pastu te ostaviti da stoji oko jednu minutu.

Preliti tekućinu u odmjernu tikvicu od 500 ml, ocijedivši čestice koje se možda nisu prethodno rastopile. Dodati 20 ml otopine citrata (4.1.) ostatku, usitniti kako je gore navedeno i preliti tekućinu u odmjernu tikvicu. Ponoviti postupak četiri puta, tako da se na kraju petog ponavljanja cijeli sadržaj može uliti u tikvicu. Sveukupna količina citrata korištenog u ovim postupcima mora biti otprilike 100 ml.

Oprati tučak i stupu iznad odmjerne tikvice s 40 ml destilirane vode.

Začepljenu bocu treba tresti tri sata na rotacijskoj tresilici (5.4.).

Ostaviti tikvicu da stoji 15 do 16 sati te ponovo tresti pod istim uvjetima tri sata. Temperatura se tijekom cijelog procesa održava na $20 (\pm 2) ^\circ\text{C}$.

Dopuniti destiliranom vodom do oznake. Filtrirati kroz suhi filter, odbacivši prvi dio filtrata i skupiti bistri filtrat u suhu tikvicu.

7.3. Određivanje

Procjena ekstrahiranog fosfata izvest će se prema metodi 3.2. na alikvotnom dijelu tako dobivene otopine.

8. Dodatak

Korištenje oksina omogućava primjenu ove metode na gnojiva koja sadrže magnezij. Ovo korištenje preporučuje se kad je omjer magnezija i fosfor pentoksida veći od 0,03 ($\text{Mg}/\text{P}_2\text{O}_5 > 0,03$). Ako je tako, dodati 3 g oksina vlažnom uzorku za analizu. Korištenje oksina u odsutnosti magnezija neće značajno utjecati na određivanje. Ipak, ako je poznato da magnezija nema, moguće je ne koristiti oksin.

Metoda 3.1.6.**Ekstrakcija fosfora topljivog u vodi****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja fosfora topljivog u vodi.

2. Područje primjene

Sva gnojiva, uključujući i složena, u kojima se mora odrediti fosfor topljiv u vodi.

3. Načelo

Ekstrakcija u vodi tresenjem pod posebnim uvjetima.

4. Reagens

Destilirana ili demineralizirana voda.

5. Oprema**5.1. Odmjerna tikvica od 500 ml (npr. Stohmannova)**

- 5.2. Rotacijska tresilica (35 do 40 okretaja u minuti)
6. **Pripremanje uzorka**
Vidjeti metodu 1.
7. **Postupak**
- 7.1. **Uzorak**
Izvagati, do točnosti 0,001 g, 5 g pripremljenog uzorka i staviti ga 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.

Tresti u rotacijskoj tresilici (5.2.) 30 minuta.

Dopuniti vodom do oznake, dobro promiješati tresenjem i filtrirati kroz suhi naborani filter, bez fosfata, u suhi spremnik.
- 7.3. **Određivanje**
Procjena fosfora izvest će se na alikvotnom dijelu tako dobivene otopine prema metodi 3.2.

Metoda 3.2.

Određivanje ekstrahiranog fosfora (Gravimetrijska metoda uz korištenje kinolin fosfomolibdata)

1. **Opseg**
Ovaj dokument definira postupak određivanja fosfora u ekstraktima iz gnojiva.
2. **Područje primjene**
Ova metoda primjenljiva je na sve ekstrakte gnojiva ⁽¹⁾, za određivanje različitih oblika fosfora.
3. **Načelo**
Nakon moguće hidrolize različitih oblika fosfora osim ortofosfata, ortofosfatni ioni natalože se u kiselom mediju u obliku kinolin fosfomolibdata.

Nakon filtriranja i pranja, talog se mora osušiti na 250 °C i izvagati.

U gore navedenim uvjetima, ne dolazi do nikakve međureakcije od strane spojeva koje je moguće naći u otopini (mineralne i organske kiseline, amonijeve ioni, topljivi silikati itd.), ako se reagens baziran na natrijevom molibdatu i amonijevom molibdatu koristi za taloženje.
4. **Reagensi**
Destilirana ili demineralizirana voda.
- 4.1. Koncentrirana dušična kiselina ($d_{20} = 1,40$ g/ml)
- 4.2. **Pripremanje reagensa**
Otopina A: Rastopiti 70 g natrijevog molibdata dihidrata u 100 ml destilirane vode.

Otopina B: Rastopiti 60 g monohidrata limunske kiseline u 100 ml destilirane vode i dodati 85 ml koncentrirane dušične kiseline (4.1.).

Otopina C: Pomiješati otopinu A i otopinu B kako bi se dobila otopina C.

⁽¹⁾ Fosfor topljiv u mineralnim kiselinama, fosfor topljiv u vodi, fosfor topljiv u otopinama amonijeve citrata, fosfor topljiv u 2 % limunske kiseline i fosfor topljiv u 2 % mravlje kiseline.

Otopina D: U 50 ml destilirane vode dodati 35 ml koncentrirane dušične kiseline (4.1.), a onda 5 ml svježe destilirane kinolina. Tu otopinu dodati otopini C, dobro promiješati i ostaviti da stoji preko noći u mraku. Nakon toga dopuniti destiliranom vodom do 500 ml, ponovno promiješati i filtrirati kroz lijevak od sinteriranog stakla (5.6.).

4.2.2. Pripremanje reagensa baziranog na amonijevom molibdatu

Otopina A: U 300 ml destilirane vode, rastopiti 100 g amonijevog molibdata i za to vrijeme lagano zagrijavati i promiješati s vremena na vrijeme.

Otopina B: Rastopiti 120 g monohidrata limunske kiseline 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: Dobro miješajući, lagano izliti otopinu A u otopinu B. Nakon tog miješanja, dodati otopinu C mješavini i dopuniti do 1 litre. Ostaviti da stoji dva dana na tamnom mjestu i filtrirati kroz lijevak od sinteriranog stakla (5.6.).

Reagensi 4.2.1. i 4.2.2. mogu se koristiti na isti način; oba se moraju držati na tamnom mjestu, u začepljenim polietilenskim bocama.

5. Oprema

5.1. Standardna laboratorijska oprema i Erlenmeyerova tikvica od 500 ml, širokog vrata

5.2. Graduirane pipete od 10, 25 i 50 ml

5.3. Filter lončić, poroznosti 5 do 20 µm

5.4. Buchnerova tikvica

5.5. Sušionik, reguliran na 250 (+ 10) °C

5.6. Lijevak od sinteriranog stakla, poroznosti 5 do 20 µm

6. Postupak

6.1. *Postupanje s otopinom*

Pipetom uzeti alikvotni dio ekstrakta gnojiva (vidjeti tablicu 2.), koji sadrži oko 0,01 g P_2O_5 i staviti ga u Erlenmeyerovu tikvicu od 500 ml. Dodati 15 ml koncentrirane dušične kiseline ⁽¹⁾ (4.1.) i razrijediti vodom do otprilike 100 ml.

Tablica 2.

Određivanje alikvotnih dijelova fosfatnih otopina

% P_2O_5 u gnojivu	% P u gnojivu	Uzorak za analizu (g)	Razrjeđivanje (do ml)	Uzorak (ml)	Razrjeđivanje (do ml)	Uzorak za taloženje (ml)	Faktor konverzije kinolin-fosfomolibdata (F), u % P_2O_5	Faktor konverzije kinolin-fosfomolibdata (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

⁽¹⁾ 21 ml ako otopina koja se mora nataložiti sadrži više od 15 ml otopine citrata (neutralnog citrata, Petermannovog ili Joulievog lužnatog citrata).

6.2. *Hidroliza*

Ako se očekuje prisutnost metafosfata, pirofosfata i polifosfata u otopini, hidroliza se provodi na sljedeći način.

Polako dovesti sadržaj Erlenmeyerove tikvice do vrenja i održavati na toj temperaturi dok hidroliza ne bude završena (to obično traje jedan sat). Mora se paziti da ne dođe do gubitaka prskanjem ili pretjeranim isparavanjem, što može smanjiti početni volumen za više od pola, radi toga se postavlja povratno hladilo. Nakon hidrolize, dodati destiliranu vodu do početnog volumena.

6.3. *Vaganje filter lončića za taljenje*

Sušiti filter lončić (5.3.) najmanje 15 minuta u sušioniku na temperaturi od 250 ($\pm$ 10) °C. Izvagati nakon hlađenja u eksikatoru.

6.4. *Taloženje*

Otopina kiseline koja se nalazi u Erlenmeyerovoj tikvici zagrijava se dok ne počne vreti i tada počinje taloženje kinolin fosfomolibdata dodavanjem 40 ml reagensa za taloženje (reagens 4.2.1. i 4.2.2.)⁽¹⁾, kap po kap, uz neprestano miješanje. Staviti Erlenmeyerovu tikvicu u parnu kupelj, ostaviti u njoj 15 minuta, povremeno protresti. Otopina se može filtrirati odmah ili nakon što se ohladila.

6.5. *Filtriranje i pranje*

Filtrirati otopinu u vakuumu s odlijevanjem. Oprati talog u Erlenmeyerovoj tikvici s 30 ml vode. Odliti i filtrirati otopinu. Ponoviti postupak pet puta. Količinski premjestiti ostatak taloga u lončić, perući ga vodom. Oprati četiri puta s 20 ml vode, dopuštajući da se tekućina ocijedi iz lončića prije svakog dodavanja. Dobro osušiti talog.

6.6. *Sušenje i vaganje*

Obrisati unutrašnjost lončića filter papirom. Staviti lončić u sušionik i ostaviti ju tamo sve dok joj masa ne postane konstantna, na temperaturi od 250 °C (5.5.) (obično 15 minuta); ostaviti da se ohladi u eksikatoru na sobnoj temperaturi i brzo izvagati.

6.7. *Slijepa proba*

Za svaki niz određivanja provesti slijepu probu, koristeći samo reagense i otapala u omjerima korištenim u ekstrakciji (otopina citrata itd.) i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

6.8. *Provjera*

Provesti određivanje koristeći alikvotni obrok otopine kalijevog dihidrogenskog fosfata koji sadrži 0,01 g P₂O₅.

7. **Izražavanje rezultata**

Ako se za analizu i razrjeđivanje koriste uzorci pokazani u tablici 2., primjenjuje se sljedeća formula:

$$\% \text{ P u gnojivu} = (A - a)F''$$

ili

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ u gnojivu} = (A - a)F$$

gdje je

A = masa, u gramima, kinolin fosfomolibdata,

a = masa, u gramima, kinolin fosfomolibdata, dobivenog u slijepoj probi,

F i F'' = faktori koji se nalaze u dva posljednja stupca tablice 2.

⁽¹⁾ Za taloženje otopina fosfata koje sadrže više od 15 ml otopine citrata (neutralnog, Petermannovog ili Joulievog), koji su bili zakiseljeni s 21 ml koncentrirane dušične kiseline (vidjeti fusnotu za 6.1.), koristiti 80 ml reagensa za taloženje.

Za uzorke za analizu i razrjeđivanje koji se razlikuju od onih u tablici 2., primjenjuje se sljedeća formula:

$$\% \text{ P u gnojivu} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

ili

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ u gnojivu} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

gdje su

f i f' = faktori konverzije kinolin fosfomolibdata u P_2O_5 = 0,032074 (f) ili u P = 0,013984 (f'),

D = faktor razrjeđivanja,

M = masa analiziranog uzorka, u gramima.

Metoda 4.

Kalij

Metoda 4.1.

Određivanje udjela kalija topljivog u vodi

1. Opseg

Ovaj dokument definira postupak određivanja kalija topljivog u vodi.

2. Područje primjene

Sva kalijeva gnojiva nabrojena u Prilogu I.

3. Načelo

Kalij u uzorku za analizu rastopi se u vodi. Nakon uklanjanja ili utvrđivanja supstanci koje bi mogle poremetiti količinsko određivanje, kalij se taloži u lagano lužnatom mediju u obliku kalijevog tetrafenilborata.

4. Reagensi

Destilirana ili demineralizirana voda.

4.1. Formaldehid

Bistra otopina formaldehida od 25 do 30 %.

4.2. Kalijev klorid za analizu

4.3. Otopina natrijevog hidroksida: 10 mol/l

Mora se paziti da se koristi samo natrijev hidroksid bez kalija.

4.4. Otopina indikatora

Rastopiti 0,5 g fenolftaleina u etanolu od 90 % i dopuniti volumen do 100 ml.

4.5. EDTA otopina

Rastopiti 4 g dinatrijeve soli etilendiamintetraoctene dihidrata kiseline u vodi u odmjerne tikvici od 100 ml. Dopuniti volumen i pomiješati.

Pohraniti reagens u plastični spremnik.

- 4.6. *STPB otopina*
- Rastopiti 32 g natrijevog tetrafenilborata u 480 ml vode i dodati 2 ml otopine natrijevog hidroksida (4.3.) i 20 ml otopine magnezijevog klorida (100 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ po litri).
- Miješati 15 minuta i filtrirati kroz fini filter bez pepela.
- Pohraniti taj reagens u plastični spremnik.
- 4.7. *Tekućina za pranje*
- Razrijediti 20 ml STPB otopine (4.6.) do 1 000 ml vodom.
- 4.8. *Bromna voda*
- Zasićena otopina broma u vodi.
5. **Oprema**
- 5.1. Odmjerne tikvice od 1 000 ml
- 5.2. Čaša od 250 ml
- 5.3. Filter lončići, poroznosti 5 do 20 μm
- 5.4. Sušionik reguliran na 120 ($\pm$ 10) °C
- 5.5. Eksikator
6. **Pripremanje uzorka**
- Vidjeti metodu 1.
- U slučaju kalijevih soli, uzorak mora biti dovoljne finoće kako bi se dobio tipični primjerak uzorka za analizu. Za te proizvode mora se koristiti metoda 1. (6) (a).
7. **Postupak**
- 7.1. *Uzorak*
- Izvagati, do točnosti 0,001 g, 10 g pripremljenog uzorka (5 g kalijevih soli koje sadrže više od 50 % kalijevog oksida). Staviti uzorak u čašu od 600 ml s otprilike 400 ml vode.
- Dovesti do vrenja i pustiti da vrije 30 minuta. Ohladiti, količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml, dopuniti volumen, promiješati i filtrirati u suhu prihvatnu posudu. Odbaciti prvih 50 ml filtrata (vidjeti 7.6., napomenu kod postupka).
- 7.2. *Pripremanje alikvotnog dijela za taloženje*
- Pipetom premjestiti alikvotni dio filtrata koji sadrži 25 do 50 mg kalija (vidjeti tablicu 3.) i staviti ga u čašu od 250 ml. Ako je potrebno, vodom povećati volumen do 50 ml.
- Radi izbjegavanja bilo kakvog utjecaja, dodati 10 ml EDTA otopine (4.5.), nekoliko kapi otopine fenolftaleina (4.4.) i miješanjem, kap po kap, otopinu natrijevog hidroksida (4.3.) dok ne postane crvena te napokon dodati još nekoliko kapi natrijevog hidroksida kako bi se dobio višak (obično je 1 ml natrijevog hidroksida dovoljan da neutralizira uzorak i osigura višak).
- Za uklanjanje većine amonijaka (vidjeti 7.6. (b), napomenu kod postupka), neka lagano vrije 15 minuta.
- Ako je potrebno, vodom dopuniti volumen do 60 ml.
- Dovesti otopinu do vrenja, maknuti čašu s grijanja i dodati 10 ml formaldehida (4.1.). Dodati nekoliko kapi fenolftaleina i, ako je potrebno, još malo natrijevog hidroksida, dok se ne pojavi izrazito crvena boja. Pokriti čašu satnim staklom i staviti u parnu kupelj na 15 minuta.
- 7.3. *Vaganje lončića*
- Sušiti filter lončić (vidjeti 5. „Oprema”) do konstantne mase (oko 15 minuta) u sušioniku na 120 °C (5.4.).

Pustiti da se lončić ohladi u eksikatoru i onda ga izvagati.

7.4. Taloženje

Maknuti čašu iz parne kupelji, kap po kap unutra umiješati 10 ml STPB otopine (4.6.). Dodavanje traje oko dvije minute. Pričekati najmanje 10 minuta prije filtriranja.

7.5. Filtriranje i pranje

Filtrirati u vakuumu u izvagani lončić, oprati čašu tekućinom za ispiranje (4.7.), oprati talog tri puta tekućinom za ispiranje (60 ml sveukupno tekućine za ispiranje) i dvaput u 5 do 10 ml vode.

Potpuno osušiti talog.

7.6. Sušenje i vaganje

Obrisati unutrašnjost lončića filter papirom. Staviti lončić s njezinim sadržajem u sušionik sat i pol na temperaturi od 120 °C. Ostaviti da se ohladi u eksikatoru na sobnoj temperaturi i brzo izvagati.

Napomena o postupku

(a) Ako je filtrat tamne boje, pipetom premjestiti alikvotni dio koji sadrži najviše 100 g K₂O i staviti ga u odmjernu tikvicu od 100 ml, dodati bromnu vodu i dovesti do vrenja, kako bi se uklonio bilo kakav višak broma. Nakon hlađenja, povećati volumen, filtrirati i količinski odrediti kalij u alikvotnom dijelu filtrata.

(b) Kad je prisutno samo malo ili ništa amonijevog dušika, nema potrebe za vrenjem od 15 minuta.

7.7. Alikvotni dijelovi koji se uzimaju kao uzorci i faktori konverzije

Tablica 3.

Za metodu 4.

% K ₂ O u gnojivu	% K u gnojivu	Uzorak za analizu (g)	Uzorak ekstrakta otopine za razrjeđivanje (ml)	Razrjeđivanje (u ml)	Alikvotni dio koji se uzima kao uzorak za taloženje (ml)	Faktor konverzije (F) $\frac{\%K_2O}{gTPBK}$	Faktor konverzije (F) $\frac{\%K}{gTPBK}$
5 – 10	4,2 – 8,3	10	—	—	50	26,280	21,812
10 – 20	8,3 – 16,6	10	—	—	25	52,560	43,624
20 – 50	16,6 – 41,5	10	ili —	—	10	131,400	109,060
		10	ili 50	250	50	131,400	109,060
više od 50	više od 41,5	5	ili —	—	10	262,800	218,120
		5	ili 50	250	50	262,800	218,120

7.8. Slijepa proba

Za svaki niz određivanja provesti slijepu probu, koristeći samo reagense u omjerima korištenim u ekstrakciji (otopina citrata itd.) i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.9. Kontrolno ispitivanje

Kako bi se postigla kontrola metode analize, provesti određivanje na alikvotnom dijelu vodene otopine kalijevog klorida, koji sadrži najviše 40 mg K₂O.

8. Izražavanje rezultata

Ako se koristi uzorak za analizu i razrjeđivanje prikazano u tablici 3., primjenjuje se sljedeća formula:

$$\% K_2O \text{ u gnojivu} = (A - a)F$$

ili

$$\% \text{ K u gnojivu} = (A - a)F''$$

gdje je

A = masa taloga iz uzorka, u gramima,

a = masa taloga iz slijepe probe, u gramima

F i F'' = faktori (vidjeti tablicu 3.).

Ako se uzorci i razrjeđivanje razlikuju od onih u tablici 3., primjenjuje se sljedeća formula:

$$\% \text{ K}_2\text{O u gnojivu} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

ili

$$\% \text{ K u gnojivu} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

gdje je

f = faktor konverzije, KTPB u K₂O = 0,1314,

f' = faktor konverzije, KTPB u K = 0,109,

D = faktor razrjeđivanja,

M = masa uzorka za analizu, u gramima.

Metoda 5.

Nema opisa.

Metoda 6.

Klor

Metoda 6.1.

Određivanje klorida u odsustvu organskog materijala

1. Opseg

Ovaj dokument definira postupak određivanja klorida u odsustvu organskog materijala.

2. Područje primjene

Sva gnojiva koja nemaju organski materijal.

3. Načelo

Kloridi, rastopljeni u vodi, talože se u kiselom mediju viškom otopine srebrnog nitrata. Višak se titrira otopinom amonijevog tiocijanata u prisustvu željezovog amonijevog sulfata (Volhardova metoda).

4. Reagensi

Destilirana ili demineralizirana voda, bez klorida.

4.1. Nitrobenzen ili dietileter

4.2. Dušična kiselina: 10 mol/l

4.3. *Otopina indikatora*

Rastopiti 40 g željezovog amonijskog sulfata $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ u vodi i doliti do jedne litre.

4.4. *Standardna otopina srebrnog nitrata: 0,1 mol/l**Pripremanje*

Ova sol je higroskopna i ne može se osušiti, bez razlaganja, stoga je preporučljivo izvagati otprilike 9 g, rastopiti u vodi i povećati volumen do jedne litre. Titriranjem s 0,1 mol/l AgNO_3 podesimo koncentraciju na 0,1 mol/l.

5. **Oprema**

5.1. Rotacijska tresilica (35 do 40 okretaja u minuti)

5.2. Birete

5.3. Odmjerna tikvica od 500 ml

5.4. Konusna (Erlenmeyerova) tikvica od 250 ml

6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. **Postupak**7.1. *Uzorak i pripremanje otopine*

Staviti 5 g uzorka, izvaganog do točnosti 0,001 g, u odmjernu tikvicu od 500 ml i dodati 450 ml vode. Miješati pola sata na miješalici (5.1.); dopuniti s destiliranom vodom do 500 ml; promiješati i filtrirati u čašu.

7.2. *Određivanje*

Uzeti alikvotni uzorak 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, nužno je povećati volumen do 50 ml destiliranom vodom.

Dodati 5 ml dušične kiseline 10 mol/l (4.2.), 20 ml otopine indikatora (4.3.) i dvije kapi standardne otopine amonijevog tiocijanata (uzorak potonjeg reagensa uzima se biretom, za ovu prigodu podešenom na nulu).

Biretom dodati standardnu otopinu srebrnog nitrata (4.4.) dok se ne pojavi višak od 2 do 5 ml. Dodati 5 ml nitrobenzena i 5 ml dietil etera (4.1.) i dobro protresti radi nakupljanja taloga. Titrirati višak srebrnog nitrata amonijevim tiocijanatom 0,1 mol/l (4.5.) dok se ne pojavi crvenosmeđa boja koja ostaje nakon laganog tresenja boce.

Napomena

Nitrobenzen ili dietil eter (ali iznad svega nitrobenzen) sprečava reakciju srebrnog klorida s ionima tiocijanata. Tako se dobiva jasna promjena boje.

7.3. *Slijepa proba*

Napraviti slijepu probu (bez uzorka) pod istim uvjetima i na to ukazati kod izračunavanja konačnog rezultata.

7.4. *Kontrolno ispitivanje*

Prije provođenja procjene, provjeriti točnost metode koristeći alikvotni dio svježe pripremljene otopine kalijevog klorida, tako da dio sadrži poznatu količinu u odnosu na 100 mg klorida.

8. **Izražavanje rezultata**

Izraziti rezultat analize kao postotak klorida dobivenog u uzorku koji se analizirao.

Izračunati postotak klorida (Cl) formulom:

$$\% \text{ klorida} = 0,003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M}$$

gdje je

V_z = broj mililitara srebrnog nitrata 0,1 mol/l,

V_{cz} = broj mililitara srebrnog nitrata 0,1 mol/l, koji se koristi kod slijepe probe,

V_a = broj mililitara amonijevog tiocijanata 0,1 mol/l,

V_{ca} = broj mililitara amonijevog tiocijanata 0,1 mol/l, koji se koristi kod slijepe probe,

M = masa uzetog uzorka, u gramima (7.2.).

Metode 7.

Finoća usitnjavanja

Metoda 7.1.

Određivanje finoće usitnjavanja**(suhi postupak)**1. **Opseg**

Ovaj dokument definira suhi postupak za određivanje finoće usitnjavanja.

2. **Područje primjene**

Svi tipovi EZ gnojiva gdje se zahtijeva finoća usitnjavanja uz korištenje sita od 0,630 i 0,160 mm.

3. **Načelo**

Mehaničkim tresenjem sita određuju se količine proizvoda s veličinom granula većom od 0,630 mm i onima s veličinom granula između 0,160 i 0,630 te se izračunava postotak finoće usitnjavanja.

4. **Oprema**

4.1. Mehanička tresilica za sito

4.2. Sito s otvorima od 0,160 i 0,630 mm, standardnih dimenzija (20 cm promjer i 5 cm visina)

5. **Postupak**

Izvagati, do točnosti 0,05 g, 50 g supstance. Spojiti dva sita i prihvatni spremnik na tresilicu (4.1.) i postaviti sito s većim otvorima na vrh. Staviti uzorak za analizu na vrh. Prosijavati 10 minuta i odstraniti dio skupljen na dnu. Ponovno pokrenuti uređaj i nakon jedne minute provjeriti da količina skupljena na dnu nije veća od 250 mg. Ponavljati postupak (svaki put po jednu minutu) dok skupljena količina ne bude manja od 250 mg. Izvagati nataloženi materijal na svakom situ posebno.

6. **Izražavanje rezultata**

$$\% \text{ finoće uzorka koji se vidi kod sita s otvorima od 0,630 mm} = (50 - M_1) \times 2$$

$$\% \text{ finoće uzorka koji se vidi kod sita s otvorima od 0,160 mm} = [50 - (M_1 + M_2)] \times 2$$

gdje je

M_1 = masa, u gramima, ostatka na situ s otvorima od 0,630 mm,

M_2 = masa, u gramima, ostatka na situ s otvorima od 0,160 mm.

Ostatak sa sita s otvorima od 0,630 mm već je eliminiran.

Rezultati ovih izračunavanja zaokružuju se na najbližu jedinicu.

Metoda 7.2.

Određivanje finoće usitnjavanja mekih prirodnih fosfata

1. Opseg

Ova metoda je za određivanje finoće usitnjavanja mekih prirodnih fosfata.

2. Područje primjene

Meki prirodni fosfati.

3. Načelo

Kod uzoraka osjetljive veličine čestica, može se pojaviti nakupljanje i tako otežati suho prosijavanje. Iz toga razloga obično se koristi mokro prosijavanje.

4. Reagensi

Otopina natrijevog heksametafosfata: 1 %.

5. Oprema

5.1. Sita s otvorima od 0,063 i 0,125 mm, standardnih dimenzija (promjer 20 cm i visina 5 cm); prihvatni spremnici

5.2. Stakleni lijevak promjera 20 cm stavljen na stalak

5.3. Čaše od 250 ml

5.4. Sušionik

6. Metoda analize

6.1. Uzorkovanje

Izvagati, do vrijednosti najbliže 0,05 g, 50 g tvari. Oprati obje strane sita vodom i staviti sito s otvorima od 0,125 mm iznad sita s otvorima od 0,063 mm.

6.2. Postupak

Staviti uzorak za analizu na gornje sito. Prosijavati pod slabim mlazom hladne vode (može se koristiti voda iz slavine), sve dok voda ne postane praktično potpuno bistra dok prolazi kroz sito. Mora se paziti da protok vode bude takav da se donje sito nikad ne napuni vodom.

Kad ostatak na gornjem situ postane manje-više konstantan, odstraniti sito i u međuvremenu ga postaviti na prihvatni spremnik.

Nastaviti mokro prosijavanje kroz donje sito pet minuta, dok voda koja prolazi ne postane skoro potpuno bistra.

Postaviti sito od 0,125 mm iznad sita s 0,063 mm. Premjestiti bilo kakav ostatak iz prihvatnog spremnika u gornje sito i početi ponovno prosijavanje pod slabim mlazom vode dok voda još jednom ne postane skoro potpuno bistra.

Količinski premjestiti svaki od ostatka u drugu čašu pomoću lijevka. Suspendirati svaki ostatak puneći čaše vodom. Ostaviti da stoji otprilike jednu minutu i odliti vode koliko god je moguće.

Staviti čaše u sušionik na sušenje od 150 °C na dva sata.

Ostaviti da se ohlade, odijeliti ostatke četkom i izvagati ih.

7. **Izražavanje rezultata**

Rezultati ovih izračunavanja zaokružuju se na najbliži cijeli broj.

$$\% \text{ finoće uzorka koji se vidi kod ostatka na situ s otvorima od } 0,125 \text{ mm} = (50 - M_1) \times 2$$

$$\% \text{ finoće uzorka koji se vidi kod ostatka na situ s otvorima od } 0,063 \text{ mm} = [50 - (M_1 + M_2)] \times 2$$

gdje je

M_1 = masa, u gramima, ostatka na situ s otvorima od 0,125 mm,

M_2 = masa, u gramima, ostatka na situ s otvorima od 0,063 mm.

8. **Napomene**

Ako se nakon prosijavanja primijeti prisutnost grudica, analiza se mora ponovno provesti na sljedeći način.

Polako izliti 50 g uzorka u tikvicu od jedne litre koja sadrži 500 ml otopine natrijevog heksametafosfata, neprestano miješajući. Začepiti tikvicu i snažno ručno tresti kako bi se razbile grudice. Premjestiti cijelu otopinu u gornje sito i dobro oprati tikvicu. Nastaviti analizu kako je opisano u 6.2.

Metode 8.

Sekundarne hranjive tvari

Metoda 8.1.

Ekstrakcija ukupnog kalcija, ukupnog magnezija, ukupnog natrija i ukupnog sumpora u obliku sulfata

1. **Opseg**

Ovaj dokument definira postupak ekstrakcije ukupnog kalcija, ukupnog magnezija, ukupnog natrija i ekstrakcije ukupnog sumpora u obliku sulfata, tako da se isti ekstrakt može koristiti za određivanje svake potrebne hranjive tvari.

2. **Područje primjene**

Ova metoda odnosi se na EZ gnojiva, za koja je deklaracija ukupnog kalcija, ukupnog magnezija, ukupnog natrija i ukupnog sumpora u obliku sulfata predviđena ovom Uredbom.

3. **Načelo**

Otapanje vrenjem u razrijeđenoj hidrokloridnoj kiselini.

4. **Reagensi**

4.1. *Razrijeđena hidrokloridna kiselina*

1 volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) i jedan volumen vode.

5. **Oprema**

Električna grijaa ploča s podesivom temperaturom.

6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Ispitni uzorak**

Kalcij, magnezij, natrij i sumpor u obliku sulfata ekstrahiraju se iz ispitnog uzorka od 5 grama izvaganih unutar točnosti od 1 miligram.

Ipak, kad gnojivo sadrži više od 15 % sumpora (S), tj. 37,5 % SO_3 , i više od 18,8 % kalcija (Ca), tj. 26,3 % CaO, ekstrakcija kalcija i sumpora provodi se na ispitnom uzorku od jednog grama, izvaganog unutar točnosti od 1 miligram. Staviti ispitni uzorak u čašu od 600 mililitara.

7.2. Pripremanje otopine

Dodati otprilike 400 ml vode i, pažljivo kad uzorak sadrži značajnu količinu karbonata, 50 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.1.), svaki put dodati malu količinu. Dovedi do vrenja i to održavati 30 minuta. Ostaviti da se ohladi, povremeno miješajući. Količinski dekantirati u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti vodom do oznake i promiješati. Filtrirati kroz suhi filter u suhu prihvatnu posudu, odbacujući početni filtrat. Ekstrakt mora biti potpuno proziran. Začepiti ako se filtrat ne koristi odmah.

Metoda 8.2.**Ekstrakcija ukupnog sumpora prisutnog u različitim oblicima****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak ekstrakcije ukupnog sumpora koji se nalazi u gnojivima u elementarnom obliku i/ili ostalim kemijskim spojevima.

2. Područje primjene

Ova metoda odnosi se na EZ gnojiva, za koja je deklaracija ukupnog sumpora prisutnog u različitim oblicima (elementarni sumpor, tiosulfat, sulfit, sulfat) predviđena ovom Uredbom.

3. Načelo

Elementarni sumpor mijenja se u lužnatom mediju u polisulfide i tiosulfat; oni, zajedno sa svim sulfitima koji se mogu pojaviti, oksidiraju s vodikovim peroksidom. Različiti oblici tako se mijenjaju u sulfat koji se određuje taloženjem barijevog sulfata (metoda 8.9.).

4. Reagensi**4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina**

1 volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) plus jedan volumen vode.

4.2. Otopina natrijevog hidroksida, NaOH, 30 % minimum ($d = 1,33$)**4.3. Otopina vodikovog peroksida, 30 % m/m****4.4. Vodena otopina barijevog klorida $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 122 grama po litri****5. Oprema**

Električna grijaa ploča s podesivom temperaturom.

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Ispitni uzorak**

Izvagati unutar točnosti od jednog miligrama količinu gnojiva koje sadrži između 80 i 350 miligrama sumpora (S) ili 200 do 875 miligrama SO_3 .

U pravilu (gdje je $S < 15 \%$), treba izvagati 2,5 grama. Staviti ispitni uzorak u čašu od 400 ml.

7.2. Oksidacija

Dodati 20 ml otopine natrijevog hidroksida (4.2.) i 20 ml vode. Pokriti satnim staklom. Neka vrije pet minuta na grijaćoj ploči (5.1.). Maknuti s grijaće ploče. Pod mlazom vruće vode, skupiti sumpor koji se zalijepio na stijenke čaše i pustiti da vrije 20 minuta. Ostaviti da se ohladi.

Dodati 2 ml dodatka vodikovog peroksida (4.3.) sve dok više ne bude primjetna nikakva reakcija. Bit će potrebno šest do osam ml vodikovog peroksida. Pustiti da se oksidacija nastavi još sat vremena i onda dovesti do vrenja koje će trajati pola sata. Ostaviti da se ohladi.

7.3. Pripremanje otopine za analizu

Dodati otprilike 50 ml vode i 50 ml otopine hidrokloridne kiseline (4.1.).

— Ako je razina sumpora (S) manja od 5 %:

filtrirati u čaši od 600 ml. Oprati talog na filteru nekoliko puta hladnom vodom. Nakon pranja, provjeriti odsutnost sulfata u zadnjim kapima filtrata koristeći otopinu barijevog klorida (4.4.). Filtrat mora biti savršeno bistar. Sulfat na cijelom filtratu određuje se u skladu s metodom 8.9.

— Ako je razina sumpora (S) iznad 5 %:

količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 250 ml, dopuniti vodom do oznake i promiješati. Filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik; filtrat mora biti potpuno bistar. Začepiti ako se filtrat ne koristi odmah. Odrediti sulfat na alikvotu ove otopine taloženjem u obliku barijevog sulfata (metoda 8.9.).

Metoda 8.3.**Ekstrakcija kalcija, magnezija, natrija i sumpora topljivih u vodi
(u obliku sulfata)****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak ekstrakcije kalcija, magnezija, natrija i sumpora topljivih u vodi (u obliku sulfata) tako da se isti ekstrakt može koristiti za određivanje svake potrebne hranjive tvari.

2. Područje primjene

Ova metoda odnosi se samo na gnojiva za koja je deklaracija kalcija, magnezija, natrija i sumpora topljivih u vodi (u obliku sulfata) predviđena u Prilogu I.

3. Načelo

Hranjive tvari topljive su u vreloj vodi.

4. Reagensi

Destilirana ili demineralizirana voda iste kvalitete.

5. Oprema

Električna grijaća ploča s podesivom temperaturom.

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Ispitni uzorak**

(a) Kad gnojiva ne sadrže sumpor ili kad istodobno ne sadrže više od 3 % sumpora (S), tj. 7,5 % SO_3 i ne više od 4 % kalcija (Ca), tj. 5,6 % CaO, izvagati 5 g gnojiva točnosti do jednog miligrama.

- (b) Kad gnojiva sadrže više od 3 % sumpora (S) i više od 4 % kalcija (Ca), izvagati 1 g umjetnog gnojiva točnosti do jednog miligrama.

Staviti ispitni uzorak u čašu od 600 ml.

7.2. *Pripremanje otopine*

Dodati otprilike 400 ml vode i pustiti da vrije 30 minuta. Pustiti da se ohladi, povremeno miješajući, i količinski odlići u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti do oznake vodom i promiješati.

Filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik. Odbaciti početni filtrat. Filtrat mora biti potpuno proziran.

Začepiti ako se otopina neće odmah koristiti.

Metoda 8.4.

Ekstrakcija sumpora topljivog u vodi gdje je sumpor u različitim oblicima

1. **Opseg**

Ovaj dokument definira postupak ekstrakcije sumpora topljivog u vodi koji se nalazi u gnojivima u različitim oblicima.

2. **Područje primjene**

Ova metoda odnosi se na gnojiva čija deklaracija sumpornog trioksida topljivog u vodi se predviđa u Prilogu I.

3. **Načelo**

Sumpor se rastapa u hladnoj vodi i pretvara u sulfat oksidacijom vodikovim peroksidom u lužnatom mediju.

4. **Reagensi**

4.1. *Razrijeđena hidrokloridna kiselina*

1 volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s jedan volumen vode.

4.2. Otopina natrijevog hidroksida, NaOH, 30 % minimum ($d_{20} = 1,33$)

4.3. Otopina vodikovog peroksida, 30 % (m/m).

5. **Oprema**

5.1. Stohmannova odmjerna tikvica od 500 ml

5.2. Rotacijska tresilica, 30 do 40 okretaja u minuti

5.3. Električna grijača ploča s podesivom temperaturom

6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. **Postupak**

7.1. *Ispitni uzorak*

- (a) Kad gnojiva sadrže najviše 3 % sumpora (S), tj. 7,5 % SO_3 i maksimum od 4 % kalcija (Ca), tj. 5,6 % CaO , izvagati 5 g gnojiva točnosti do jednog miligrama.

- (b) Kad gnojiva sadrže više od 3 % sumpora (S) i više od 4 % kalcija (Ca), izvagati 1 g gnojiva točnosti do jednog miligrama.

Staviti ispitni uzorak u tikvicu od 500 ml (5.1.).

7.2. Pripremanje otopine

Dodati otprilike 400 ml vode. Začepiti. Tresti (5.2.) 30 minuta. Dopuniti vodom do oznake i promiješati. Propustiti kroz suhi filter u suhi spremnik. Začepiti ako se otopina ne koristi odmah.

7.3. Oksidacija alikvotnog dijela za analizu

Uzeti alikvotni dio ekstrahirane otopine koji ne prelazi 500 ml i, ako je moguće, sadrži između 20 i 100 mg sumpora (S).

Ako je potrebno, povećati volumen vodom na 50 ml. Dodati 3 ml otopine natrijevog hidroksida (4.2.) i 2 ml otopine vodikovog peroksida (4.3.). Pokriti satnim staklom i pustiti da lagano vrije sat vremena na grijaćoj ploči (5.3.). Dalje dodavati po 1 ml otopine vodikovog peroksida sve dok reakcija traje (maksimalna količina 5 ml).

Tada ostaviti da se ohladi. Odstraniti satno staklo i oprati unutrašnjost čaše. Dodati otprilike 20 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.1.). Doliti vode do otprilike 300 ml.

Odrediti sadržaj sulfata na cijeloj oksidiranoj otopini u skladu s metodom 8.9.

Metoda 8.5.**Ekstrakcija i određivanje elementarnog sumpora****Upozorenje**

Ova metoda analize uključuje uporabu ugljičnog disulfida (CS₂). Stoga se moraju poduzeti posebne mjere opreza, a posebno s obzirom na:

- zalihe CS₂,
- zaštitnu opremu osoblja,
- higijenu pri radu,
- prevenciju požara i eksplozija,
- odlaganje reagensa.

Ova metoda zahtijeva visoku stručnost osoblja i odgovarajuće opremljeni laboratorij.

1. Opseg

Ovo definira postupak ekstrakcije i određivanje elementarnog sumpora koji se nalazi u gnojivima.

2. Područje primjene

Ova metoda odnosi se na EZ gnojiva čija deklaracija ukupnog sumpora u elementarnom obliku se nalazi u Prilogu I.

3. Načelo

Nakon odstranjivanja topljivih sastojaka, elementarni sumpor se ekstrahira uz korištenje ugljičnog disulfida, iza kojega slijedi gravimetrijsko određivanje ekstrahiranog sumpora.

4. Reagensi

Ugljični disulfid.

5. Oprema

- 5.1. Tikvica za ekstrakciju od 100 ml sa staklenim čvrstim čepom
- 5.2. Soxhletov aparat, s odgovarajućim filter elementima
- 5.3. Rotirajući vakuumski isparivač
- 5.4. Električni sušionik s ventilatorom, postavljen na 90 (± 2) °C

- 5.5. Porculanske Petrijeve zdjelice, pet do sedam centimetara u promjeru, čija visina nije veća od 5 cm
- 5.6. Električna grijaća ploča s podesivom temperaturom
6. **Pripremanje uzorka**
Vidjeti metodu 1.
7. **Postupak**
- 7.1. *Ispitni uzorak*
Izvagati 5 do 10 grama uzorka točnosti od 1 mg i staviti ga u cilindar Soxhletovog aparata (5.2.).
- 7.2. *Ekstrakcija sumpora*
Dobro oprati sadržaj vrućom vodom, kako bi se odstranili svi topljivi sastojci. Sušiti u sušioniku na 90 °C (5.4.) najmanje sat vremena. Staviti filter u Soxhletov aparat (5.2.).

Staviti nekoliko staklenih kuglica u tikvicu na aparatu (5.1.) i izvagati (P_0) te dodati 50 ml ugljičnog disulfida (4.1.).

Spojiti aparat i ostaviti elementarni sumpor da se ekstrahira šest sati. Isključiti grijanje i, nakon hlađenja, odvojiti tikvicu. Spojiti tikvicu s rotirajućim isparivačem (5.3.) i pariti sve dok se sadržaj tikvice ne zgusne u spužvastu masu.

Sušiti tikvicu u sušioniku na 90 °C (5.4.) (obično je potrebno sat vremena) dok se ne dobije konstantna masa (P_1).
- 7.3. *Određivanje čistoće elementarnog sumpora*
Neke supstance se uz pomoć ugljičnog disulfida mogu ekstrahirati u isto vrijeme kao i elementarni sumpor. Čistoća elementarnog sumpora određuje se na sljedeći način:

homogenizirati sadržaj tikvice koliko god je to moguće te odstraniti dva do tri grama, izvaganih točnosti do jednog miligrama (n). Staviti u Petrijevu zdjelicu (5.5.). Izvagati zdjelicu i sadržaj zajedno (P_2). Staviti na grijaću ploču (5.6.) na temperaturu koja ne prelazi 220 °C kako ne bi došlo do sagorijevanja sumpora. Sublimirati tri do četiri sata, dok se ne dobije konstantna masa (P_3).
- N a p o m e n a*
Kod nekih gnojiva možda neće biti potrebno određivati koliko je sumpor čist. U tom slučaju, preskočiti korak 7.2.
8. **Izražavanje rezultata**
Postotak udjela elementarnog sumpora (S) izražava se na sljedeći način:

$$\text{Nepročišćeni S (\%) u gnojivu} = \frac{P_1 - P_0}{m} \times 100$$

$$\text{Čistoća ekstrahiranog sumpora(\%)} = \frac{P_2 - P_1}{n} \times 100$$

$$\text{Čisti (S) pur (\%) u gnojivu} = \frac{(P_1 - P_0)(P_2 - P_3)}{m \times n} \times 100$$

Gdje je

m = masa ispitnog uzorka gnojiva u gramima,

P_0 = masa Soxhletove tikvice u gramima,

P_1 = masa Soxhletove tikvice i nepročišćenog sumpora nakon sušenja,

n = masa nepročišćenog sumpora koji se mora pročistiti, u gramima,

P_2 = masa Petrijeve zdjelice,

P_3 = masa Petrijeve zdjelice nakon sublimacije sumpora u gramima,

Metoda 8.6.

Manganometrijsko određivanje ekstrahiranog kalcija nakon taloženja u obliku oksalata**1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja kalcija u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ova metoda odnosi se na EZ gnojiva čija deklaracija ukupnog i/ili kalcija topljivog u vodi se predviđa u Prilogu I.

3. Načelo

Taloženje kalcija koji se nalazi u alikvotu ekstrakcijske otopine u obliku oksalata, što se određuje titriranjem kalijevim permanganatom.

4. Reagensi**4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina**

1 volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) i jedan volumen vode.

4.2. 1:10 razrijeđena sumporna kiselina

Jedan volumen sumporne kiseline ($d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$) u deset volumena vode.

4.3. 1:1 razrijeđena amonijačna otopina

Jedan volumen amonijaka ($d_{20} = 0,88 \text{ g/ml}$) i jedan volumen vode.

4.4. Zasićena otopina amonijevog oksalata $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ na sobnoj temperaturi (otprilike 40 grama po litri)**4.5. Otopina limunske kiseline, 30 % (m/v)****4.6. Otopina amonijskog klorida, 5 % (m/v)****4.7. Otopina bromotimol plavog u etanolu, na 95 %, 0,1 % (m/v)****4.8. Otopina bromkrezol zelenog u etanolu, na 95 %, 0,04 % (m/v)****4.9. Standardna otopina kalijevog permanganata, 0,02 mol/l****5. Oprema****5.1. Filter lončić poroznosti 5 do 20 μm od sinteriranog stakla****5.2. Vruća vodena kupelj****6. Pripremanje alikvota za analizu**

Koristeći pipetu, uzeti alikvotni dio ekstrahirane otopine, dobivene metodom 8.1. ili 8.3., koja sadrži između 15 i 50 mg Ca (= 21 do 70 mg CaO). Neka volumen ovog alikvota bude v_2 . Uliti u čašu od 400 ml. Ako je potrebno, neutralizirati (tako da indikator (4.7.) od zelenog postane plav) s nekoliko kapi amonijačne otopine (4.3.).

Dodati 1 ml otopine limunske kiseline (4.5.) i 5 ml otopine amonijevog klorida (4.6.).

7. Taloženje kalcijevog oksalata

Dodati otprilike 100 mililitara vode. Dovesti do vrenja, dodati osam do deset kapi indikatora (4.8.) i, polagano, 50 mililitara vruće otopine amonijevog oksalata (4.4.). Ako se stvara talog, rastopiti ga dodavši pet kapi hidrokloridne kiseline (4.1.). Neutralizirati vrlo lagano otopinom amonijaka (4.3.) uz neprestano miješanje, do pH od 4,4 do 4,6 (tako da indikator (4.8.) od zelenog postane plav). Staviti čašu u vruću vodenu kupelj (5.2.) na otprilike 30 minuta.

Odstraniti čašu iz kupelji, ostaviti da stoji sat vremena i filtrirati u filterski lončić (5.1.).

8. **Titriranje taloga oksalata**

Prati čašu i lončić sve dok se višak amonijevog oksalata potpuno ne ukloni (to se može provjeriti odsustvom klorida u vodi za pranje). Staviti lončić u čašu od 400 ml i rastopiti talog s 50 ml vruće sumporne kiseline (4.2.). Dodati vodu u čašu kako bi se dobio volumen od otprilike 100 mililitara. Dovedi do temperature od 70 do 80 °C i titrirati kap po kap otopinom permanganata (4.9.) dok se ružičasta boja ne održi jednu minutu. Neka taj volumen bude n .

9. **Izražavanje rezultata**

Udio kalcija (Ca) u gnojivu izražava se na sljedeći način:

$$\text{Ca (\%)} = n \times 0,2004 \times \frac{t}{0,02} \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

Gdje je

n = broj mililitara korištenog permanganata,

m = masa ispitnog uzorka u gramima,

v_2 = volumen alikvota u mililitrima,

v_1 = volumen ekstrahirane otopine u mililitrima,

t = koncentracija otopine permanganata u molima, po litri.

$$\text{CaO (\%)} = \text{Ca (\%)} \times 1,400$$

Metoda 8.7.**Određivanje magnezija atomskom apsorpcijskom spektrometrijom**1. **Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja magnezija u ekstraktima gnojiva.

2. **Područje primjene**

Ova metoda odnosi se na EZ gnojiva, dobivena metodama 8.1. i 8.3., za koja se zahtijeva deklaracija ukupnog magnezija i/ili magnezija topljivog u vodi, s iznimkom sljedećih gnojiva navedenih u Prilogu I. D koja se odnose na sekundarne hranjive tvari:

— tip 4 (kieserit),

— tip 5 (magnezijev sulfat) i tip 5.1 (otopina magnezijevog sulfata),

— i s iznimkom sljedećih gnojiva navedenih u Prilogu I. A 3. koja se odnose na kalijeva gnojiva:

— tip 7 (kieserit s kalijevim sulfatom),

— ona na koje se primjenjuje metoda 8.8.

Metoda prikazana ispod odnosi se na sve ekstrakte gnojiva koji sadrže elemente u količini koja može poremetiti kompleksometrijsko određivanje magnezija.

3. **Načelo**

Određivanje magnezija atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nakon razrjeđivanja ekstrakta.

4. **Reagensi**

4.1. Hidrokloridna kiselina, 1 mol/l otopina

4.2. Hidrokloridna kiselina, 0,5 mol/l otopina

- 4.3. Standardna otopina magnezija, 1,00 miligrama po mililitru
- 4.3.1. Rastopiti 1,013 grama magnezijevog sulfata ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) u 0,5 mol/l otopini hidrokloridne kiseline (4.2.)
- 4.3.2. Izvagati 1,658 grama magnezijevog oksida (MgO), koji je prije toga žaren radi uklanjanja karbonata. Staviti u čašu sa 100 ml vode i 120 ml 1 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.1.). Kad se rastopi, količinski odlići u odmjernu tikvicu od 1 000 ml. Dopuniti do oznake vodom i promiješati.

ili

- 4.3.3. Komercijalna standardna otopina

Laboratorij je odgovoran za ispitivanje takvih otopina.

- 4.4. Otopina stroncijevog klorida

Rastopiti 75 g stroncijevog klorida ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u otopini hidrokloridne kiseline (4.2.) i doliti istu otopinu kiseline do 500 ml.

5. Oprema

Atomski apsorpcijski spektrometar s magnezijevom svjetiljkom, postavljen na 285,2 nm.

Plamen zrak-acetilen.

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metode 8.1. i 8.3.

7. Postupak

- 7.1. Ako gnojivo ima deklarirani udio magnezija (Mg) veći od 6 % (tj. 10 % kao MgO), uzeti 25 ml (V_1) ekstrahirane otopine (6). Premjestiti u odmjernu tikvicu od 100 mililitara, dopuniti do oznake vodom i promiješati. Faktor razrjeđivanja je $D_1 = 100/V_1$

- 7.2. Koristeći pipetu, uzeti 10 mililitara ekstrahirane otopine (6) ili otopine (7.1.). Premjestiti u odmjernu tikvicu od 200 mililitara. Dopuniti do oznake s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i promiješati. Faktor razrjeđivanja je 200/10

- 7.3. Razrijediti ovu otopinu (7.2.) s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) kako bi se dobila koncentracija optimalna za radno područje spektrometra (5.1.). V_2 je volumen uzorka u 100 mililitara. Faktor razrjeđivanja je $D_1 = 100/V_2$

Konačna otopina treba sadržavati 10 % v/v otopine stroncijevog klorida (4.4.).

- 7.4. Pripremanje slijepa otopine

Pripremiti slijepu otopinu ponavljajući cijeli postupak ekstrakcije (metoda 8.1. i 8.3.), preskačući samo ispitni uzorak gnojiva.

- 7.5. Pripremanje kalibracijskih otopina

Razrjeđivanjem standardne otopine (4.3.) s 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline, pripremiti najmanje pet kalibracijskih otopina povećavanjem koncentracije unutar optimuma raspona mjerenja uređaja (5.1.).

Ove otopine trebaju sadržavati 10 % v/v otopine stroncijevog klorida (4.4.).

- 7.6. Mjerenje

Postaviti spektrometar (5.1.) na valnu duljinu od 285,2 nm.

Raspršiti, uzastopno, kalibracijske otopine (7.5.), otopinu uzorka (7.3.) i slijepu otopinu (7.4.), ispirući instrument otopinom koja mora biti izmjerena sljedeća. Ponoviti ovaj postupak tri puta. Nacrtati kalibracijsku krivulju tako da ordinata bude srednja vrijednost apsorbancije svake kalibracije (7.5.), a apscisa odgovarajuća koncentracija magnezija u $\mu\text{g/ml}$. Odrediti koncentraciju magnezija u uzorku (7.3.), X_s i prazni (7.4.), X_b , s obzirom na kalibracijsku krivulju.

8. Izražavanje rezultata

Izračunati količinu magnezija (Mg) ili magnezijevog oksida (MgO) u uzorku s obzirom na kalibracijske otopine i uzeti u obzir slijepu probu.

Postotak magnezija (Mg) u gnojivu jednak je:

$$\text{Mg (\%)} = \frac{(X_s - X_b) D_1 (200/10) D_2 500,100}{1000 \cdot 1000 M}$$

Gdje je

X_s = koncentracija otopine koja se treba analizirati, zabilježena na kalibracijskoj krivulji, u µg/ml.

X_b = koncentracija slijepe otopine zabilježena na kalibracijskoj krivulji, u µg/ml.

D_1 = faktor razrjeđivanja kad je otopina razrijeđena (7.1.).

— Jednak je četiri u 25 uzetih mililitara.

— Jednak je jedan kad otopina nije razrijeđena.

— D_2 = faktor razrjeđivanja je 7.3.

— M = masa ispitnog uzorka za vrijeme ekstrakcije.

— $\text{MgO (\%)} = \text{Mg (\%)} / 0,6$

Metoda 8.8.

Određivanje magnezija kompleksometrijski

1. Opseg

Ovaj dokument definira postupak određivanja magnezija u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ova metoda odnosi se na sljedeća EZ gnojiva, čija deklaracija ukupnog i/ili magnezija topljivog u vodi se predviđa za:

— gnojiva navedena u Prilogu I.: jednostavna dušična gnojiva, tip 1b + 1c (kalcijev magnezijev nitrat), tip 7 (magnezijev sulfonitrat), tip 8 (dušična gnojiva s magnezijem) i jednostavna kalijeva gnojiva, tip 2 (obogaćeni kainit), tip 4 (kalijev klorid koji sadrži magnezij), tip 6 (kalijev sulfat koji sadrži magnezijevu sol),

— gnojiva navedena u Prilogu I. D koji se odnosi na sekundarne hranjive tvari.

3. Načelo

Magnezij se rastapa pomoću metoda 8.1. i/ili 8.3. Prvo titriranje: s EDTA od Ca i Mg u prisutnosti indikatora eriokrom crno T. Drugo titriranje: s EDTA od Ca u prisutnosti kalceina ili kalcona ugljične kiseline. Određivanje magnezija prema razlikama.

4. Reagensi

4.1. Standardna 0,05 mol/l otopina magnezija:

4.1.1. Rastopiti 1,232 grama magnezijevog sulfata ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) u 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.11.) i dopuniti iste kiseline do 100 ml

ili

4.1.2. Izvagati 2,016 grama magnezijevog oksida, prethodno kalciniranog kako bi se odstranili svi tragovi karbonata. Staviti u čašu sa 100 ml vode

Miješati u otprilike 120 ml od otprilike 1 mol/l hidrokloridne kiseline (4.12.).

Nakon rastapanja, količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml. Dopuniti do oznake i promiješati.

Jedan mililitar tih otopina treba sadržavati 1,216 miligrama Mg (= 2,016 miligrama MgO).

Laboratorij je odgovoran za ispitivanje jakosti ove standardne otopine.

4.2. *0,05 molarna otopina EDTA*

Izvagati 18,61 grama dinatrijeve soli etilendiamintetraoctene kiseline dihidrat ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), staviti u čašu od 1 000 ml i rastopiti u 600 do 800 mililitara vode. Premjestiti otopinu količinski u odmjernu tikvicu od 1 000 ml. Dopuniti do oznake vodom i promiješati. Provjeriti ovu otopinu standardnom otopinom (4.1.) uzimanjem uzorka od 20 ml potonje i titriranjem u skladu s analitičkim postupkom opisanim u (7.2.).

Jedan mililitar EDTA otopine trebao bi odgovarati 1,216 miligrama Mg (= 2,016 miligrama MgO) i 2,004 miligrama Ca (= 2,804 miligrama CaO) (vidjeti napomene 10,1 i 10,6).

4.3. *0,05 molarna standardna otopina kalcija*

Izvagati 5,004 grama suhog kalcijevog karbonata. Staviti u čašu sa 100 ml vode. Postupno miješati u 120 ml od otprilike 1 mol/l hidrokloridne kiseline (4.12.).

Dovesti do vrenja, kako bi se uklonio sav ugljični dioksid, ohladiti, premjestiti količinski u odmjernu tikvicu od jedne litre, dopuniti vodom do oznake i promiješati. Provjeriti ovu otopinu u odnosu na EDTA otopinu (4.2.) slijedeći analitički postupak (7.3.). Jedan mililitar ove otopine trebao bi sadržavati 2,004 miligrama Ca (= 2,804 miligrama CaO) i odgovarati jednom mililitru od 0,05 molarne EDTA otopine (4.2.).

4.4. *Kalceinski indikator*

Pažljivo pomiješati u stupi jedan gram kalceina sa 100 g natrijevog klorida. Koristiti 10 miligrama ove mješavine. Indikator od zelenog postaje narančast. Titriranje se mora provoditi sve dok se ne dobije narančasta boja koja nema primjesa zelene.

4.5. *Indikator kalcon karbonske kiseline*

Rastopiti 400 mg kalcon karbonske kiseline u 100 ml etanola. Ova otopina može stajati samo otprilike četiri tjedna. Koristiti tri kapi ove otopine. Indikator od crvenog postaje plav. Titriranje se mora provoditi sve dok se ne dobije plava boja koja nema primjesa crvene.

4.6. *Indikator eriokrom crno T*

Rastopiti 300 mg indikatora eriokrom crno T u mješavini od 25 ml propanola-1 i 15 ml trietanolamina. Ova otopina može stajati samo otprilike četiri tjedna. Koristiti tri kapi ove otopine. Indikator od crvenog postaje plav i titriranje se mora provoditi sve dok se ne dobije plava boja koja nema primjesa crvene. Mijenja boju samo kad je prisutan magnezij. Ako je potrebno, dodati 1 mililitar standardne otopine (4.1.).

Kad su i kalcij i magnezij prisutni, EDTA najprije formira mješavinu s kalcijem, a onda s magnezijem. U tom slučaju dva elementa se određuju istodobno.

4.7. *Otopina kalijevog cijanida*

Vodena otopina KCN na 2 %. (Ne pipetirati ustima i vidjeti 10.7.).

4.8. *Otopina kalijevog hidroksida i kalijevog cijanida*

Rastopiti 280 grama KOH i 66 grama KCN u vodi, dopuniti volumen do jedne litre i promiješati.

4.9. *pH 10,5 pufer otopina*

U odmjernoj tikvici od 500 ml, rastopiti 33 grama amonijevog klorida u 200 ml vode, dodati 250 ml amonijaka ($d_{20} = 0,91$ g/ml), dopuniti do oznake vodom i promiješati. Redovito provjeravati pH otopine.

4.10. *Razrijeđena hidrokloridna kiselina: jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) i jedan volumen vode*

4.11. *Otopina hidrokloridne kiseline otprilike 0,5 mol/l*

4.12. *Otopina hidrokloridne kiseline otprilike 1 mol/l*

4.13. *Otopina natrijevog hidroksida 5 mol/l*

5. **Oprema**

5.1. Magnetska ili mehanička miješalica

5.2. pH-metar

6. **Kontrolno ispitivanje**

Provesti određivanje na alikvotnim dijelovima otopina (4.1. i 4.3.) tako da omjer Ca/MgO bude otprilike isti kao i onaj otopine koja se treba analizirati. U tom trenutku uzeti (a) mililitara Mg standardne otopine (4.3.) i (b-a) mililitara standardne otopine (4.1.), gdje su (a) i (b) brojevi mililitara EDTA otopine koja se koristi u dva titriranja izvedena na otopini koja se mora analizirati. Ovaj postupak je ispravan jedino ako su otopine EDTA, kalcija i magnezija točno ekvivalentne. Ako nije tako, nužno je napraviti ispravke.

7. **Pripremanje otopine za analizu**

Vidjeti metode 8.1. i 8.3.

8. **Određivanje**8.1. *Alikvotni uzorci koji se moraju uzeti*

Alikvotni uzorak će, koliko je to moguće, sadržavati između 9 i 18 miligrama magnezija (= 15 do 30 miligrama MgO).

8.2. *Titriranje u prisutnosti indikatora eriokrom crno T.*

Pipetom staviti alikvotni dio (8.1.) za analizu u čaši od 400 ml. Neutralizirati suvišak kiseline s 5 mol/l otopine natrijevog hidroksida (4.12.) koristeći pH-metar. Razrijediti vodom do otprilike 100 mililitara. Dodati 5 ml pufer otopine (4.9.). pH izmjeren pH-metrom mora biti $10,5 \pm 0,1$. Dodati 2 ml otopine kalijevog cijanida (4.7.) i tri kapi indikatora eriokrom crno T (4.6.). Titrirati otopinom EDTA (4.2.). Pažljivo miješati miješalicom (5.1.) (vidjeti 10,2, 10,3 i 10,4). Neka „b” bude broj mililitara od 0,05 mol/l EDTA otopine.

8.3. *Titriranje u prisutnosti kalceina ili kalcon karbonske kiseline*

Pipetom staviti alikvotni dio za analizu jednak onome iz već spomenutog titriranja i staviti ga u čašu od 400 ml. Neutralizirati suvišak kiseline s 5 mol/l otopine natrijevog hidroksida (4.13.) koristeći pH-metar. Razrijediti vodom do otprilike 100 mililitara. Dodati 10 ml otopine KOH/KCN (4.8.) i indikator (4.4 ili 4.5.). Pažljivo miješati miješalicom (5.1.), titrirati otopinom EDTA (4.2.) (vidjeti 10,2, 10,3 i 10,4). Neka „a” bude broj mililitara od 0,05 mol/l EDTA otopine.

9. **Izražavanje rezultata**

Za EZ gnojiva kod kojih se primjenjuje ova metoda (5 grama gnojiva u 500 ml ekstrakta), postotak udjela gnojiva je:

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

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

Gdje je

a = broj mililitara od 0,05 mol/l EDTA otopine koja se koristi za titriranje u prisutnosti kalceina ili kalcon karbonske kiseline,

b = broj mililitara od 0,05 mol/l EDTA otopine koja se koristi za titriranje u prisutnosti indikatora eriokrom crno T.

M = masa uzorka prisutnog u uzetom alikvotnom dijelu (u gramima),

T = $0,2016 \times \text{mol/l}$ od EDTA otopine/0,05 (vidjeti 4.2.),

T' = $0,1216 \times \text{mol/l}$ od EDTA otopine/0,05 (vidjeti 4.2.).

10. Napomene

- 10.1. Stehiometrijski omjer EDTA-metalu u kompleksometrijskoj analizi je uvijek 1:1, bez obzira na valenciju metala i usprkos činjenici da je EDTA četverovalentan. Titracijska otopina EDTA i standardne otopine će stoga biti molarne, a ne normalne
- 10.2. Kompleksometrijski indikatori su često osjetljivi na zrak. Tijekom titriranja otopina može izgubiti boju. U tom slučaju, mora se dodati jedna ili dvije kapi indikatora. Tako je posebno u slučaju indikatora eriokrom crno T i kalcon karbonske kiseline
- 10.3. Kompleksi metal-indikatora često su relativno stabilni i može biti potrebno neko vrijeme da se boja promijeni. Zato se zadnje kapi EDTA moraju dodavati polako, a kap od 0,05 mol/l otopine magnezija (4.1.) ili kalcija (4.3.) dodati zbog sigurnosti da se promjena boje već nije dogodila. Tako je posebno u slučaju eriokrom-magnezij kompleksa
- 10.4. Mijenjanje indikatora ne smije se promatrati vertikalno, nego horizontalno preko otopine, a čaša mora biti postavljena nasuprot bijele pozadine na dobro osvijetljeno mjesto. Mijenjanje indikatora također se može lako promatrati stavljanjem čaše na mliječno brušeno staklo uz prigušeno osvijetljenje odozdo (žarulja od 25 W)
- 10.5. Ovakva analiza zahtijeva određeno iskustvo. Među ostalim, zadatak će uključivati i promatranje promjene boje standardnih otopina 4.1. i 4.3. Preporučljivo je da određivanje provede isti laboratorijski kemičar.
- 10.6. Ako se koristi EDTA otopina zajamčene jakosti (Titrisol, Normex, npr.), to može pojednostavniti kontrolu ekvivalentnosti standardnih otopina 4.1., 4.2. i 4.3.
- 10.7. Otopine koje sadrže kalijev cijanid ne smiju se izlijevati u slivnik sve dok se cijanid ne pretvori u bezopasan spoj, na primjer, oksidacijom s natrijevim hipokloritom nakon alkalizacije.

Metoda 8.9.**Određivanje sulfata****1. Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja sumpora prisutnog u ekstraktima gnojiva u obliku sulfata.

2. Područje primjene

Ova metoda odnosi se na određivanje sulfata prisutnih u ekstraktima izvedenim u metodama 8.1., 8.2., 8.3. i 8.4.

3. Načelo

Gravimetrijsko određivanje kao kod barijevog sulfata.

4. Reagensi**4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina**

1 volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) i jedan volumen vode.

4.2. Otopina barijevog klorida $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:122 g po litri**4.3. Otopina srebrnog nitrata: 5 grama po litri****5. Oprema****5.1. Porculanski lončići za žarenje****5.2. Vruća vodena kupelj****5.3. Sušionik, postavljen na $105 (\pm 1) ^\circ\text{C}$** **5.4. Električna pećnica, postavljena na $800 (\pm 50) ^\circ\text{C}$**

6. **Postupak**6.1. *Uzorkovanje otopine*

Pipetirati alikvotni dio jedne od ekstrahiranih otopina naznačenih u 2., koje sadrže između 20 i 100 miligrama S ili 50 i 250 miligrama SO₃.

Staviti taj alikvot u čašu odgovarajućeg kapaciteta. Dodati 20 mililitara razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.1.). Doliti vode do otprilike 300 ml.

6.2. *Pripremanje taloga*

Dovesti otopinu do vrenja. Dodati, kap po kap, oko 20 mililitara otopine barijevog klorida (4.2.) snažno miješajući otopinu. Neka vrije nekoliko minuta.

Staviti čašu pokrivenu satnim staklom u vruću vodenu kupelj (5.2.) na jedan sat. Neka nakon toga ostane vruća (oko 60 °C) sve dok se gornji likvor ne razbistri. Odliti bistru otopinu uz polagano filtriranje kroz filter papir bez pepela. Oprati talog nekoliko puta vrućom vodom. Nastaviti prati talog na filteru sve dok filtrat ne bude bez klorida. To se može provjeriti uporabom otopine srebrnog nitrata (4.3.).

6.3. *Spaljivanje i vaganje taloga*

Staviti filter papir i talog u porculanski lončić (5.1.), sve prije toga izvagano do točnosti 0,1 miligrama. Osušiti u sušioniku (5.3.) i pougljeniti na otprilike 800 °C pola sata (5.4.). Pustiti da se ohladi u eksikatoru i izvagati do točnosti od 0,1 miligrama.

7. **Izražavanje rezultata**

Jedan miligram barijevog sulfata odgovara 0,137 miligrama S ili 0,343 miligrama SO₃.

Postotak udjela S u gnojivu izražava se na sljedeći način:

$$S (\%) = w \times 0,0137 \times \frac{v_1}{v_2 \times m}$$

$$SO_3(\%) = S (\%) \times 2,5$$

Gdje je

w = masa taloga barijevog sulfata u miligramima,

v₁ = volumen ekstrakcije otopine u mililitrima,

v₂ = alikvotni volumen u mililitrima,

m = masa ispitnog uzorka u gramima.

Metoda 8.10.

Određivanje ekstrahiranog natrija1. **Opseg**

Ovaj dokument definira postupak određivanja natrija u ekstraktima gnojiva.

2. **Područje primjene**

Ova metoda odnosi se na EZ gnojiva čija deklaracija natrija se navodi u Prilogu I.

3. **Načelo**

Nakon odgovarajućeg razrjeđivanja ekstrakta dobivenog metodom 8.1. i/ili metodom 8.3., udio natrija u otopini određuje se plameno-emisijskom spektrometrijom.

4. **Reagensi**4.1. *Razrijeđena hidrokloridna kiselina*

1 volumen hidrokloridne kiseline za analizu ($d_{20} = 1,18$ g/ml) i jedan volumen vode.

4.2. *Aluminijev nitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$* 4.3. *Cezijev klorid, CsCl* 4.4. *Bezvodni natrijev klorid, NaCl* 4.5. *Otopina cezijevog klorida i aluminijevog nitrata*

Rastopiti u vodi 50 grama cezijevog klorida (4.3.) i 250 grama aluminijevog nitrata (4.2.) u odmjernoj tikvici od 1 000 ml. Povećati volumen vodom i promiješati.

4.6. *Standardna otopina natrija od jednog miligrama/mililitar Na*

Rastopiti u vodi 2,542 grama natrijevog klorida (4.4.) u odmjernoj tikvici od 1 000 ml. Dodati 10 ml hidrokloridne kiseline (4.1.). Dopuniti vodom do oznake i promiješati.

5. **Oprema**

Plameno emisijski spektrometar, postavljen na 589,3 nm.

6. **Kalibracijske otopine**

6.1. Staviti 10 mililitara standardne otopine (4.6.) u odmjernu tikvicu od 250 mililitara. Dopuniti vodom do oznake i promiješati. Koncentracija otopine: 40 µg/ml Na

6.2. Staviti 0, 5, 10, 15, 20, 25 mililitara prijelazne otopine (6.1.) u odmjernu tikvicu od 100 mililitara. Dodati 10 ml otopine (4.5.). Dopuniti volumen do oznake i promiješati. Koncentracija otopina: 0, 2, 4, 6, 8, 10 µg/ml Na

7. **Pripremanje otopina za mjerenje**

Ovisno o očekivanom udjelu natrija ekstrakcije otopine kao u metodi 8.1. ili 8.3. (5 grama gnojiva u 500 mililitara), provesti razrjeđivanje u skladu sa sljedećom tablicom:

Na ₂ O (%)	Na (%)	Prijelazno razrjeđivanje		Završno razrjeđivanje		Stupanj razrjeđivanja
		Uzorak (ml) (v_2)	Razrjeđivanje u mililitre (v_3)	Uzorak (ml) (v_4)	Razrjeđivanje u mililitrima	
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

Razrijediti vodom prijelaznu otopinu. Za završno razrjeđivanje dodati 10 mililitara otopine (4.5.) u odmjernu tikvicu od 100 mililitara.

Za ispitni uzorak od jednog grama pomnožiti volumen završnog razrjeđivanja (v_4) s pet.

8. **Određivanje**

Pripremiti spektrometar (5.1.) za mjerenja na 589,3 nm. Kalibrirati instrument mjerenjem odziva kalibracijskih otopina (6.2.). Prilagoditi osjetljivost instrumenta za najkoncentriraniju kalibracijsku otopinu. Tada izmjeriti odziv otopine uzorka koji se mora analizirati (7). Ponoviti ovaj postupak tri puta.

9. Izračunavanje rezultata

Nacrtati kalibracijsku krivulju tako da se na ordinatu stavi prosječni odziv za svaku kalibracijsku otopinu, a na apcisu odgovarajuće koncentracije, izražene u µg po mililitru. Iz toga odrediti koncentraciju natrija u ispitnoj otopini. Izračunati količinu natrija u standardnim otopinama, uzimajući u obzir razrjeđivanja. Izraziti rezultate kao postotak uzorka.

Postotak udjela natrija (Na) u gnojivu izražava se na sljedeći način:

$$\text{Na \%} = x \cdot \frac{v_3}{v_4} \cdot \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{10^{-2}}{m}$$

$$\text{Na}_2\text{O (\%)} = \text{Na (\%)} \times 1,348$$

Gdje je

x = koncentracija otopine uvedene u spektrometar u µg/ml,

v₁ = volumen otopine ekstrakta u mililitrima,

v₂ = alikvotni volumen prijelaznog razrjeđivanja u mililitrima,

v₃ = volumen prijelaznog razrjeđivanja u mililitrima,

v₄ = alikvotni volumen završnog razrjeđivanja u mililitrima (do 100 mililitara),

m = masa ispitnog uzorka u gramima.

Metode 9.

Mikro-hranjive tvari u koncentraciji manjoj ili jednako 10 %

Metoda 9.1.

Ekstrakcija ukupnih mikrohranjivih tvari

1. Opseg

Ova metoda definira postupak ekstrakcije sljedećih mikro-hranjivih tvari: ukupnog bora, ukupnog kobalta, ukupnog bakra, ukupnog željeza, ukupnog mangana, ukupnog molibdena i ukupnog cinka. Cilj je provesti minimalni broj ekstrakcija koristeći, gdje je god moguće, isti ekstrakt za određivanje sveukupne razine svake gore navedene mikro-hranjive tvari.

2. Područje primjene

Ovaj postupak odnosi se na EZ gnojiva obuhvaćena Prilogom I. E, a koja sadrže jednu ili više od sljedećih mikro-hranjivih tvari: bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Primjenjuje se na svaku mikro-hranjivu tvar čija deklaracija udjela je manje ili jednako 10 %.

3. Načelo

Rastvaranje u kipućoj razrijeđenoj hidrokloridnoj kiselini.

Napomena

Ekstrakcija je empirijska i možda neće biti količinska, ovisno o proizvodu ili ostalim sastojcima gnojiva. Posebno, u slučaju određenih manganovih oksida, ekstrahirana količina može biti bitno manja od sveukupne količine mangana koju sadrži proizvod. Odgovornost proizvođača gnojiva jest osigurati da deklarirani udio stvarno odgovara ekstrahiranoj količini u uvjetima koji se primjenjuju u metodi.

4. Reagensi

4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina (HCl), oko 6 mol/l

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne 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 grijača ploča s promjenjivom kontrolom temperature.

Napomena

Kad se treba odrediti udio bora u ekstraktu, ne koristiti borosilikatno stakleno posuđe. Kako metoda obuhvaća i vrenje, preporučuje se teflon ili silicij. Dobro očistiti stakleno posuđe, ako je prethodno bilo oprano u deterdžentima koji sadrže borate.

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak

7.1. Ispitni uzorak

Uzeti količinu gnojiva, izvaganu između 2 i 10 g, ovisno o deklariranom udjelu elementa u proizvodu. Sljedeća tablica koristi se za dobivanje završne otopine koja će, nakon odgovarajućeg razrjeđivanja, biti unutar raspona mjerenja za svaku metodu. Uzorci trebaju biti izvagani do točnosti od 1 mg.

Deklarirani udio mikro-hranjive tvari u gnojivu (%)	< 0,01	0,01 - < 5	≥ 5 - 10
Masa ispitnog uzorka (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

Staviti uzorak u čašu od 250 ml.

7.2. Pripremanje otopine

Ako je potrebno, navlažiti uzorak s malo vode, pažljivo dodati 10 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.1.) po gramu gnojiva, u malim količinama, a onda dodati oko 50 ml vode. Pokriti čašu satnim staklom i promiješati. Na grijačoj ploči dovesti do vrenja i pustiti da vrije 30 minuta. Pustiti da se ohladi, povremeno miješajući. Količinski premjestiti u volumetrijsku tikvicu od 250 ili 500 ml (vidjeti tablicu). Dopuniti vodom do oznake i dobro promiješati. Filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik. Odbaciti prvi dio. Ekstrakt mora biti savršeno bistar.

Preporučljivo je da se određivanje provede bez odgađanja na alikvotnim dijelovima bistrog filtrata, a ako tako ne bude, spremnici se moraju začepiti.

Napomena

Ekstrakti s udjelom bora moraju se odrediti: Podesiti pH do između 4 i 6 s koncentriranim amonijakom (4.2.).

8. Određivanje

Određivanje svake mikro-hranjive tvari provodi se na alikvotnim dijelovima naznačenima u metodi, za svaku mikro-hranjivu tvar posebno.

Ako je potrebno, odstraniti organske supstance za keliranje ili kompleksiranje iz alikvotnog dijela ekstrakcijom koristeći metodu 9.3. U slučaju određivanja atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, takvo odstranjivanje možda neće biti potrebno.

Metoda 9.2.

Ekstrakcija mikro-hranjivih tvari topljivih u vodi**1. Opseg**

Ova metoda definira postupak ekstrakcije sljedećih oblika mikro-hranjivih tvari topljivih u vodi: bora, kobalta, bakra, željeza, mangana, molibdena i cinka. Cilj je provesti minimalni broj ekstrakcija koristeći, gdje je god moguće, isti ekstrakt za određivanje sveukupne razine svake gore navedene mikro-hranjive tvari.

2. Područje primjene

Ovaj postupak odnosi se na EZ gnojiva pokrivena Prilogom I., a koja sadrže jednu ili više od sljedećih mikro-hranjivih tvari: bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Primjenjuje se na svaku mikro-hranjivu tvar čija deklaracija udjela je manje ili jednako 10 %.

3. Načelo

Mikro-hranjive tvari ekstrahiraju se tresenjem gnojiva u vodi na 20 °C (± 2) °C.

Napomena

Ekstrakcija je empirijska i može i ne mora biti količinska.

4. Reagensi**4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina (HCl), oko 6 mol/l**

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s jednim volumenom vode.

5. Oprema**5.1. Rotacijska tresilica postavljena na oko 35 do 40 okretaja u minuti****5.2. pH-metar****Napomena**

Kad se treba odrediti udio bora u ekstraktu, ne koristiti borosilikatno stakleno posuđe. Kako metoda obuhvaća i vrenje, preporučuje se teflon ili silicij. Dobro očistiti stakleno posuđe, ako je prethodno bilo oprano u deterdžentima koji sadrže borate.

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak**7.1. Ispitni uzorak**

Uzeti količinu gnojiva, izvagano između 2 i 10 g, ovisno o deklariranom udjelu elementa u proizvodu. Sljedeća tablica koristi se za dobivanje završne otopine koja će, nakon odgovarajućeg razrjeđivanja, biti unutar raspona mjerenja za svaku metodu. Uzorci trebaju biti izvagani do točnosti 1 mg.

Deklarirani udio mikro-hranjive tvari u gnojivu (%)	< 0,01	0,01 - < 5	$\geq 5 - 10$
Masa ispitnog uzorka (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

Staviti uzorak u tikvicu od 250 ml ili 500 ml (u skladu s tablicom).

7.2. Pripremanje otopine

U tikvicu od 250 ml dodati oko 200 ml vode ili u tikvicu od 500 ml dodati 400 ml vode.

Dobro začepiti tikvicu. Snažno ručno protresti kako bi se uzorak raspršio, tada staviti tikvicu na tresilicu i tresti 30 minuta.

Dopuniti vodom do oznake i dobro promiješati.

7.3. Pripremanje ispitne otopine

Odmah filtrirati u čistu, suhu tikvicu. Začepiti tikvicu. Provesti određivanje odmah nakon filtriranja.

Napomena

Ako filtrat postepeno postane mutan, napraviti drugu ekstrakciju prema 7.1. i 7.2. u tikvici volumena V_e . Filtrirati u odmjernu tikvicu volumena W koja je prije toga bila osušena i primila 5,00 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.1.). Prestati s filtriranjem upravo u trenutku kad se dosegne kalibracijska oznaka. Dobro pomiješati.

U tim uvjetima vrijednost V u izražavanju rezultata jest:

$$V = V_e \times W / (W - 5)$$

Razrijeđenost u izražavanju rezultata ovisi o vrijednosti V .

8. Određivanje

Određivanje svake mikro-hranjive tvari provodi se na alikvotnim dijelovima naznačenima u metodi, za svaku mikro-hranjivu tvar posebno.

Ako je potrebno, odstraniti organske supstance za keliranje ili kompleksiranje iz alikvotnog dijela ekstrakta koristeći metodu 9.3. U slučaju određivanja atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, takvo odstranjivanje možda neće biti potrebno.

Metoda 9.3.**Odstranjivanje organskih spojeva iz ekstrakata gnojiva****1. Opseg**

Ova metoda definira postupak odstranjivanja organskih spojeva iz ekstrakata gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 9.1. i 9.2., čija deklaracija ukupnih i/ili elemenata topljivih u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

Napomena

Prisutnost malih količina organske tvari obično ne utječe na određivanje pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

3. Načelo

Organski spojevi u alikvotnom dijelu ekstrakta oksidiraju s vodikovim peroksidom.

4. Reagensi**4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina (HCl), oko 0,5 mol/l**

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 20 volumena vode.

4.2. Otopina vodikovog peroksida (30 % H_2O_2 , $d_{20} = 1,11$ g/ml), bez mikro-hranjivih tvari

5. Oprema

Električna grijača ploča s promjenjivom kontrolom temperature.

6. Postupak

Uzeti 25 ml otopine ekstrakta dobivenog metodama 9.1. ili 9.2. i staviti u čašu od 100 ml. Ako se radi o metodi 9.2., dodati 5 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.1.). Tada dodati 5 ml otopine vodikovog peroksida (4.2.). Pokriti satnim staklom. Pustiti da dođe do oksidacije na sobnoj temperaturi oko sat vremena, a tada postepeno dovesti do vrenja i neka vrije pola sata. Ako je potrebno, kad se ohladi u otopinu dodati još 5 ml vodikovog peroksida. Tada neka vrije kako bi se odstranio višak vodikovog peroksida. Pustiti neka se ohladi i količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 50 ml i dopuniti do oznake. Filtrirati ako je potrebno.

Ova razrijeđenost mora se uzeti u obzir kod uzimanja alikvotnih dijelova i izračunavanja postotka mikro-hranjivih tvari u proizvodu.

Metoda 9.4.**Određivanje mikro-hranjivih tvari u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (općeniti postupak)****1. Opseg**

Ova metoda definira općeniti postupak određivanja razina određenih mikro-hranjivih tvari u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 9.1. i 9.2., čija deklaracija ukupnih i/ili elemenata topljivih u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

Prerade ovog postupka za različite mikro-hranjive tvari detaljno su opisane u metodama definiranim za svaki element posebno.

Napomena

Prisutnost malih količina organskih tvari u većini slučajeva ne utječe na određivanje pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

3. Načelo

Nakon što je na ekstraktima, gdje je to bilo potrebno, provedena redukcija ili uklanjanje ometajućih kemijskih sastojaka, ekstrakt se razrjeđuje tako da njegova koncentracija bude u optimalnom rasponu spektrometra na valnoj duljini odgovarajućoj za mikro-hranjivu tvar koja se mora odrediti.

4. Reagensi**4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina (HCl), oko 6 mol/l:**

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s jednim volumenom vode.

4.2. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline (HCl), oko 0,5 mol/l:

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne 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 određivanja kobalta, željeza, mangana i cinka. Može se pripremiti:

- (a) s lantanovim oksidom rastopljenim u hidrokloridnoj kiselini (4.1.). Staviti 11,73 g lantanovog oksida (La_2O_3) u 150 ml vode u odmjernu tikvicu od 1 litre i dodati 120 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.). Pustiti da se rastopi i onda dopuniti vodom do jedne litre i dobro promiješati. Ova otopina je otprilike 0,5 mol/l u hidrokloridnoj kiselini

- (b) ili s otopinama lantanovog klorida, sulfata ili nitrata. Rastopiti 26,7 g lantanovog klorida heptahidrata ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ili 31,2 g lantanovog nitrata heksahidrata [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ili 26,2 g lantanovog sulfata nonahidrata [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] u 150 ml vode, onda dodati 85 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.). Pustiti da se rastopi i onda dopuniti vodom do jedne litre. Dobro pomiješati. Ova otopina je otprilike 0,5 mol/l u hidrokloridnoj kiselini.

4.4. *Kalibracijske otopine*

Za njihovo pripremanje vidjeti pojedinačne metode određivanja za svaku mikro-hranjivu tvar.

5. **Oprema**

Atomski apsorpcijski spektrometar opremljen izvorima koja emitiraju zračenja karakteristična za mikro-hranjive tvari koje se određuju.

Analitičar se mora pridržavati uputa proizvođača i biti upoznat s uređajem. Uređaj mora dozvoliti pozadinske korekcije kako bi se mogla koristiti kad god je to potrebno (Co i Zn). Plinovi koji će se koristiti su zrak i acetylen.

6. **Pripremanje otopina za analizu**

6.1. *Pripremanje otopina ekstrakata mikro-hranjivih tvari koje se moraju odrediti.*

Vidjeti metode 9.1. i/ili 9.2. i, ako odgovara, 9.3.

6.2. *Tretiranje ispitne otopine*

Razrijediti alikvotni dio ekstrakta dobivenog metodom 9.1., 9.2. ili 9.3. vodom i/ili hidrokloridnom kiselinom (4.1.) ili (4.2.), kako bi se dobila, u završnoj otopini za mjerenje, koncentracija elementa koji se treba odrediti, a odgovara kalibracijskom rasponu koji se koristi (7.2.) i otopina hidrokloridne kiseline od najmanje 0,5 mol/l i ne više od 2,5 mol/l. Ovaj postupak može zahtijevati jedno ili više uzastopnih razrjeđivanja.

Uzeti alikvotni dio konačne otopine dobivene razrjeđivanjem ekstrakta, neka (a) bude njezin volumen u ml, i izliti u odmjernu tikvicu od 100 ml. Kad se određuje udio kobalta, željeza, mangana ili cinka, dodati 10 ml otopine lantanove soli (4.3.). Dopuniti volumen s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati. Ovo je konačna otopina za mjerenje. Neka D bude faktor razrjeđivanja.

7. **Postupak**

7.1. *Pripremanje slijepa otopine*

Pripremiti slijepu otopinu ponavljanjem cijelog postupka od faze ekstrakcije, preskačući jedino ispitni uzorak gnojiva.

7.2. *Pripremanje kalibracijskih otopina*

Od radnih kalibracijskih otopina, pripremljenih korištenjem metode dane za svaku mikro-hranjivu tvar posebno, u odmjernim tikvicama od 100 ml pripremiti niz od najmanje pet kalibracijskih otopina rastuće koncentracije unutar optimalnog raspona mjerenja spektrometra. Ako je potrebno, podesiti koncentraciju hidrokloridne kiseline, kako bi bila što je moguće bliže onoj razrijeđene ispitne otopine (6.2.). Kad se određuje udio kobalta, željeza, mangana ili cinka, dodati 10 ml otopine lantanove soli (4.3.), kao u 6.2. Dopuniti do oznake s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.

7.3. *Određivanje*

Pripremiti spektrometar (5) za određivanje i podesiti ga na valnu duljinu danu u metodi koja se odnosi na individualne mikro-hranjive tvari.

Tri puta uzastopce raspršiti kalibracijske otopine (7.2.), ispitnu otopinu (6.2.) i otopinu slijepa probe (7.1.), bilježeći svaki rezultat i ispirući instrument destiliranom vodom između svakog prskanja posebno.

Nacrtati kalibracijsku krivulju tako da ordinata bude prosječno očitavanje na spektrometru za svaku kalibracijsku otopinu (7.2.), a apcisa odgovarajuća koncentracija elementa, izražena u $\mu\text{g/ml}$.

Iz te krivulje odrediti koncentracije relevantnih mikro-hranjivih tvari u ispitnoj otopini x_s (6.2.) i u otopini slijepa probe x_b (7.1.), izražavajući te koncentracije u μg po ml.

8. **Izražavanje rezultata**

Postotak mikro-hranjivih tvari (E) u gnojivu jednak je:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 9.3.:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

Gdje je

E količina već određenih mikro-hranjivih tvari, izražena kao postotak gnojiva;

x_s koncentracija ispitne otopine (6.2.), u $\mu\text{g/ml}$;

x_b koncentracija otopine slijepe probe (7.1.), u $\mu\text{g/ml}$;

V volumen ekstrakta dobivenog metodom 9.1. ili 9.2., u ml;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2., u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D:

Ako su (a_1) , (a_2) , (a_3) ,..., (a_i) ili (a) alikvotni dijelovi, a (v_1) , (v_2) , (v_3) ,..., (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja 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 ekstraktima gnojiva pomoću spektrometrije azometinom-H1. **Opseg**

Ova metoda opisuje postupak određivanja bora u ekstraktima gnojiva.

2. **Područje primjene**

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 9.1. i 9.2., čija deklaracija ukupnog i/ili bora topljivog u vodi se zahtijeva Prilogom I. ovoj Uredbi.

3. **Načelo**

U otopini azometina-H, ioni bora formiraju žutu mješavinu, čija koncentracija se određuje molekularnom apsorpcijskom spektrometrijom na 410 nm. Ometajući ioni prekriveni su s EDTA.

4. **Reagensi**4.1. *Pufer otopina EDTA*

Staviti u odmjernu tikvicu od 500 ml koja sadrži 300 ml vode:

— 75 g amonijevog acetata ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$);

— 10 g dinatrijeve soli etilen diamin tetra octene kiseline (Na_2EDTA);

— 40 ml octene kiseline (CH_3COOH , $d_{20} = 1,05 \text{ g/ml}$).

Dopuniti vodom do oznake i dobro pomiješati. pH ove otopine, provjeren pomoću staklene elektrode, mora biti $4,8 \pm 0,1$.

4.2. *Otopina azometina-H*

Staviti u odmjernu tikvicu od 200 ml

— 10 ml pufer otopine (4.1.);

— 400 g azometina-H ($C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$);

— 2 g askorbinske kiseline ($C_6H_8O_6$);

— Dopuniti do oznake i dobro promiješati. Ne pripremati velike količine ovog reagensa jer ostaje stabilan samo nekoliko dana.

4.3. *Kalibracijske otopine s borom*

4.3.1. *Osnovna otopina bora (100 µg/ml)*

Rastopiti 0,5719 g borne kiseline (H_2BO_3) u vodi u odmjernoj tikvici od 1 000 ml. Dopuniti do oznake i dobro promiješati. Premjestiti u plastičnu bocu koja će se čuvati u hladnjaku.

4.3.2. *Radna otopina bora (10 µg/ml)*

Staviti 50 ml osnovne otopine (4.3.1.) u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti do oznake i dobro promiješati.

5. **Oprema**

Molekulski apsorpcijski spektrometar osposobljen za molekularnu apsorpciju s ćelijama od 10 mm optičke putanje i postavljen na valnu duljinu od 410 nm.

6. **Pripremanje otopine za analizu**

6.1. *Pripremanje otopine bora*

Vidjeti metodu 9.1. i/ili 9.2. i, ako je potrebno, 9.3.

6.2. *Pripremanje ispitne otopine*

Razrijediti alikvotni dio ekstrakta (6.1.) kako bi se dobila koncentracija bora kako je određeno u 7.2. Možda će biti potrebna dva uzastopna razrjeđivanja. Neka D bude faktor razrjeđivanja.

6.3. *Pripremanje korektivne otopine*

Ako je ispitna otopina (6.2.) obojena, pripremiti odgovarajuću korektivnu otopinu stavljanjem 5 ml ispitne otopine (6.2.) u plastičnu tikvicu, kao i 5 ml EDTA otopine (4.1.) i 5 ml vode i dobro promiješati.

7. **Postupak**

7.1. *Pripremanje otopine slijepe probe*

Pripremiti otopinu slijepe probe ponavljajući cijeli postupak od faze ekstrakcije, preskačući jedino ispitni uzorak gnojiva.

7.2. *Pripremanje kalibracijskih otopina*

Premjestiti 0, 5, 10, 15, 20 i 25 ml radne kalibracijske otopine (4.3.3.) u niz odmjernih tikvica od 100 ml. Dopuniti vodom do 100 ml i dobro promiješati. Ove otopine sadrže između 0 i 2,5 µg/ml bora.

7.3. *Razvoj boje*

Premjestiti 5 ml kalibracijskih otopina (7.2.), ispitnih otopina (6.2.) i otopina slijepe probe (7.1.) u niz plastičnih tikvica. Dodati 5 ml pufer otopine EDTA (4.1.). Dodati 5 ml otopine azometina-H (4.2.).

Dobro promiješati i pustiti da se boja razvije u mraku u 2½ do 3 sata.

7.4. *Određivanje*

Izmjeriti apsorpciju otopina dobivenih u 7.3. i, ako je potrebno, korektivne otopine (6.3.) u odnosu na vodu na valnoj duljini od 410 nm. Isprati kivete vodom prije svakog novog očitavanja.

8. Izražavanje rezultata

Nacrtati kalibracijsku krivulju da duž apscise idu koncentracije kalibracijskih otopina (7.2.), a duž ordinate absorbanca očitana na spektrometru (7.4.)

S kalibracijske krivulje očitati koncentraciju bora u otopini slijepe probe (7.1.), koncentraciju bora u ispitnoj otopini (6.2.) i, ako je ispitna otopina obojena, korektivnu koncentraciju ispitne otopine. Za izračunavanje potonje, oduzeti absorbanca korektivne otopine (6.3.) od absorbanca ispitne otopine (6.2.) i odrediti korigiranu koncentraciju ispitne otopine. Zabilježiti koncentraciju ispitne otopine (6.2.), sa ili bez korekcije, $X(x_s)$ i otopine slijepe probe (x_b).

Postotak bora u gnojivu izražava se:

$$B \% = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 9.3.:

$$B \% = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

Gdje je

B količina bora izražena kao postotak gnojiva;

X_s koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u ispitnoj otopini (6.2.), sa ili bez korekcije;

X_b koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u otopini slijepe probe (7.1.);

V volumen, u ml, ekstrakta dobivenog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D: ako su (a_1) i (a_2) uzastopni alikvotni dijelovi, a (v_1) i (v_2) volumeni koji odgovaraju tim razrjeđenjima, faktor razrjeđivanja D prikazuje se kao:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2)$$

Metoda 9.6.

Određivanje kobalta u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije

1. Opseg

Ova metoda opisuje postupak određivanja kobalta u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 9.1. i 9.2., čija deklaracija ukupnih i/ili elemenata topljivih u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. Načelo

Nakon odgovarajućeg tretmana i razrjeđivanja ekstrakata, udio kobalta određuje se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

4. Reagensi

4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina, oko 6 mol/l:

Vidjeti metodu 9.4. (4.1.).

4.2. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline, oko 0,5 mol/l:

Vidjeti metodu 9.4. (4.2.).

4.3. *Otopine lantanove soli (10 g La po litri)*

Vidjeti metodu 9.4. (4.3.).

4.4. *Kalibracijske otopine kobalta*4.4.1. *Osnovna otopina kobalta (1 000 µg/ml)*

U čaši od 250 ml, izvagati do vrijednosti najbliže 0,1 mg, 1 g kobalta, dodati 25 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.) i zagrijavati na grijaćoj ploči sve dok se kobalt potpuno ne rastopi. Kad se ohladi, količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml. Dopuniti vodom do oznake vodom i dobro promiješati.

4.4.2. *Radna otopina kobalta (100 µg/ml)*

Staviti 10 ml osnovne otopine (4.4.1.) u odmjernu tikvicu od 100 ml. Dopuniti do oznake s 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.

5. **Oprema**

Atomski apsorpcijski spektrometar: vidjeti metodu 9.4. (5). Instrument mora biti opremljen izvorom zračenja karakterističnog za kobalt (240,7 nm). Spektrometar mora dozvoljavati da se načine pozadinske korekcije.

6. **Pripremanje otopine za analizu**6.1. *Otopina ekstrakta kobalta*

Vidjeti metodu 9.1. i/ili 9.2. i, ako je potrebno, 9.3.

6.2. *Pripremanje ispitne otopine*

Vidjeti metodu 9.4. (6.2.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli (4.3.).

7. **Postupak**7.1. *Pripremanje otopine slijepe probe*

Vidjeti metodu 9.4. (7.1.). Otopina slijepe probe mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli korištene u 6.2.

7.2. *Pripremanje kalibracijskih otopina*

Vidjeti metodu 9.4. (7.2.).

Za optimalni raspon određivanja od 0 do 5 µg/ml kobalta, 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 otopine hidrokloridne kiseline što je moguće bliže onoj ispitne otopine. Dodati svakoj boci 10 ml otopine lantanove soli korištene u 6.2. Doliti do 100 ml 0,5 mol/l otopinom hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati. Ove otopine redom sadrže 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, i 5 µg/ml kobalta.

7.3. *Određivanje*

Vidjeti metodu 9.4. (7.3.). Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 240,7 nm.

8. **Izražavanje rezultata**

Vidjeti metodu 9.4. (8).

Postotak kobalta u gnojivu prikazuje se kao:

$$\text{Co \%} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 9.3.:

$$\text{Co \%} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

Gdje je

Co količina kobalta izražena kao postotak gnojiva;

x_s koncentracija (µg/ml) u ispitnoj otopini (6.2.);

x_b koncentracija (µg/ml) u otopini slijepe probe (7.1.);

V volumen, u ml, ekstrakta dobivenog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D: ako su (a₁), (a₂), (a₃),..., (a_i) ili (a) alikvotni dijelovi, a (v₁), (v₂), (v₃),..., (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja 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 9.7.

Određivanje bakra u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije

1. Opseg

Ova metoda opisuje postupak određivanja bakra u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 9.1. i 9.2., kod kojih se Prilogom I. E ovoj Uredbi zahtijeva iskazivanje ukupnog bakra i/ili bakra topljivog u vodi.

3. Načelo

Nakon odgovarajućeg tretmana i razrjeđivanja ekstrakata, udio bakra određuje se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

4. Reagensi

4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina, oko 6 mol/l:

Vidjeti metodu 9.4. (4.1.).

4.2. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline, oko 0,5 mol/l:

Vidjeti metodu 9.4. (4.2.).

4.3. Otopina vodikovog peroksida (30 % H₂O₂, d₂₀ = 1,11 g/ml), bez mikro-hranjivih tvari

4.4. Kalibracijske otopine bakra

4.4.1. Osnovna otopina bakra (1 000 µg/ml)

U čaši od 250 ml, izvagati do točnosti 0,1 mg, 1 g bakra, dodati 25 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.), dodati 5 ml otopine vodikovog peroksida (4.3.) i zagrijavati na grijaćoj ploči sve dok se bakar potpuno ne rastopi. Količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml. Dopuniti vodom do oznake i dobro promiješati.

4.4.2. Radna otopina bakra (100 µg/ml)

Staviti 10 ml osnovne otopine (4.4.1.) u odmjernu tikvicu od 200 ml. Dopuniti do oznake s 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.

5. Oprema

Atomski apsorpcijski spektrometar: vidjeti metodu 9.4. (5). Instrument mora biti opremljen izvorom zračenja karakterističnog za bakar (324,8 nm).

6. Pripremanje otopine za analizu

6.1. Otopina ekstrakta bakra

Vidjeti metodu 9.1. i/ili 9.2. i, ako je potrebno, 9.3.

- 6.2. *Pripremanje ispitne otopine*
Vidjeti metodu 9.4. (6.2.).

7. **Postupak**

- 7.1. *Pripremanje slijepe otopine*
Vidjeti metodu 9.4. (7.1.).

- 7.2. *Pripremanje kalibracijskih otopina*
Vidjeti metodu 9.4. (7.2.).

Za optimalni raspon određivanja od 0 do 5 µg/ml bakra, 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 otopine hidrokloridne kiseline što je moguće bliže onoj ispitne otopine. Doliti do 100 ml 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati. Ove otopine sadrže 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, i 5 µg/ml bakra.

- 7.3. *Određivanje*
Vidjeti metodu 9.4. (7.3.). Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 324,8 nm.

8. **Izražavanje rezultata**

Vidjeti metodu 9.4. (8).

Postotak bakra u gnojivu prikazuje se kao:

$$\text{Cu \%} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 9.3.:

$$\text{Cu \%} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

Gdje je

Cu količina bakra izražena kao postotak umjetnog gnojiva;

x_s koncentracija (µg/ml) u ispitnoj otopini (6.2.);

x_b koncentracija (µg/ml) u otopini slijepe probe (7.1.);

V volumen, u ml, ekstrakta dobivenog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D: ako su (a_1), (a_2), (a_3),..., (a_i) ili (a) alikvotni dijelovi, a (v_1), (v_2), (v_3),..., (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja 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 9.8.

Određivanje željeza u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije

1. **Opseg**

Ova metoda opisuje postupak određivanja željeza u ekstraktima gnojiva.

2. **Područje primjene**

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 9.1. i 9.2., čija deklaracija ukupnog željeza i/ili željeza topljivog u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. Načelo

Nakon odgovarajućeg tretmana i razređivanja ekstrakata, udio željeza određuje se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

4. Reagensi**4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina, oko 6 mol/l**

Vidjeti metodu 9.4. (4.1.).

4.2. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline, oko 0,5 mol/l

Vidjeti metodu 9.4. (4.2.).

4.3. Otopina vodikovog peroksida (30 % H₂O₂, d₂₀ = 1,11 g/ml), bez mikro-hranjivih tvari**4.4. Otopine lantanove soli (10 g La po litri)**

Vidjeti metodu 9.4. (4.3.).

4.5. Kalibracijske otopine željeza**4.5.1. Osnovna otopina željeza (1 000 µg/ml)**

U čaši od 500 ml izvagati, do točnosti 0,1 mg, 1 g željezne žice, dodati 200 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.) i 15 ml otopine vodikovog peroksida (4.3.). Zagrijavati na grijaćoj ploči sve dok se željezo potpuno ne rastopi. Količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml. Dopuniti vodom do oznake i dobro pomiješati.

4.5.2. Radna otopina željeza (100 µg/ml)

Staviti 20 ml osnovne otopine (4.5.1.) u odmjernu tikvicu od 200 ml. Dopuniti volumen s 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.

5. Oprema

Atomski apsorpcijski spektrometar: vidjeti metodu 9.4. (5). Instrument mora biti opremljen izvorom zračenja karakterističnog za željezo (248,3 nm).

6. Pripremanje otopine za analizu**6.1. Otopina ekstrakta željeza**

Vidjeti metodu 9.1. i/ili 9.2. i, ako je potrebno, 9.3.

6.2. Pripremanje ispitne otopine

Vidjeti metodu 9.4. (6.2.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli.

7. Postupak**7.1. Pripremanje slijepa otopine**

Vidjeti metodu 9.4. (7.1.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli korištene u 6.2.

7.2. Pripremanje kalibracijskih otopina

Vidjeti metodu 9.4. (7.2.).

Za optimalni raspon određivanja od 0 do 10 µg/ml željeza, staviti 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 otopine hidrokloridne kiseline što je moguće bliže onoj ispitne otopine. Dodati svakoj boci 10 ml otopine lantanove soli korištene u 6.2. Povećati volumen s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati. Ove otopine sadrže 0, 2, 4, 6, 8 i 10 µg/ml željeza.

7.3. Određivanje

Vidjeti metodu 9.4. (7.3.). Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 248,3 nm.

8. Izražavanje rezultata

Vidjeti metodu 9.4. (8).

Postotak željeza u gnojivu prikazuje se kao:

$$\text{Fe \%} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 9.3.:

$$\text{Fe \%} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

Gdje je

Fe količina željeza izražena kao postotak gnojiva;

x_s koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u ispitnoj otopini (6.2.);

x_b koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u otopini slijepe probe (7.1.);

V volumen, u ml, ekstrakta dobivenog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D: ako su (a_1), (a_2), (a_3),..., (a_i) ili (a) alikvotni dijelovi, a (v_1), (v_2), (v_3),..., (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja 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 9.9.

Određivanje mangana u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije

1. Opseg

Ova metoda opisuje postupak određivanja mangana u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 9.1. i 9.2., čija deklaracija ukupnih i/ili mangana topljivog u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovog Uredbi.

3. Načelo

Nakon odgovarajućeg tretmana i razrjeđenja ekstrakata, udio mangana određuje se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

4. Reagensi

4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina, oko 6 mol/l:

Vidjeti metodu 9.4. (4.1.).

4.2. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline, oko 0,5 mol/l:

Vidjeti metodu 9.4. (4.2.).

4.3. Otopine lantanove soli (10 g La po litri)

Vidjeti metodu 9.4. (4.3.).

4.4. *Kalibracijske otopine mangana*

4.4.1. Osnovna otopina mangana (1 000 µg/ml)

U čaši od 250 ml, izvagati do točnosti 0,1 mg, 1 g mangana, dodati 25 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.). Zagrijavati na grijaćoj ploči sve dok se mangan potpuno ne rastopi. Količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml. Dopuniti vodom do oznake i dobro promiješati.

4.4.2. Radna otopina mangana (100 µg/ml)

Staviti 20 ml osnovne otopine (4.4.1.) u 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.), u odmjernu tikvicu od 200 ml. Dopuniti volumen s 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.

5. **Oprema**

Atomski apsorpcijski spektrometar: vidjeti metodu 9.4. (5). Instrument mora biti opremljen izvorom zračenja karakterističnog za mangan (279,6 nm).

6. **Pripremanje otopine za analizu**6.1. *Otopina ekstrakta mangana*

Vidjeti metodu 9.1. i/ili 9.2. i, ako je potrebno, 9.3.

6.2. *Pripremanje ispitne otopine*

Vidjeti metodu 9.4. (6.2.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli (4.3.).

7. **Postupak**7.1. *Pripremanje otopine slijepe probe*

Vidjeti metodu 9.4. (7.1.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli korištene u 6.2.

7.2. *Pripremanje kalibracijskih otopina*

Vidjeti metodu 9.4. (7.2.).

Za optimalni raspon određivanja od 0 do 5 µg/ml mangana, 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 otopine hidrokloridne kiseline što je moguće bliže onoj ispitne otopine. Dodati svakoj boci 10 ml otopine lantanove soli korištene u 6.2. Dopuniti volumen s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati. Ove otopine sadrže 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 µg/ml mangana.

7.3. *Određivanje*

Vidjeti metodu 9.4. (7.3.). Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 279,6 nm.

8. **Izražavanje rezultata**

Vidjeti metodu 9.4. (8).

Postotak mangana u gnojivu prikazuje se kako slijedi:

$$\text{Mn \%} = [(x_s - x_b) \times V \times D]/(M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 9.3.:

$$\text{Mn \%} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4)$$

Gdje je

Mn količina mangana izražena kao postotak gnojiva;

x_s koncentracija (µg/ml) u ispitnoj otopini (6.2.);

x_b koncentracija (µg/ml) u otopini slijepe probe (7.1.);

V volumen, u ml, ekstrakta dobivenog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M = masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D: ako su (a1), (a2), (a3),..., (ai) ili (a) alikvotni dijelovi, a (v1), (v2), (v3),..., (vi) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja D bit će jednak:

$$D = (v1/a1) \times (v2/a2) \times (v3/a3) \times \dots \times (vi/ai) \times (100/a)$$

Metoda 9.10.

Određivanje molibdena u ekstraktima gnojiva pomoću spektrometrije kompleksa s amonijevim cijanatom

1. Opseg

Ova metoda opisuje postupak određivanja molibdena u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 9.1. i 9.2., čija deklaracija ukupnog i/ili molibdena topljivog u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. Načelo

Molibden (V) formira kompleks $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ – u kiselom mediju sa SCN ionima.

Kompleks se ekstrahira s n-butil acetatom. Ometajući ioni, npr. željezni, ostaju u vodenoj fazi. Žutonarančasta boja određuje se molekulskom apsorpcijskom spektrometrijom na 470 nm.

4. Reagensi

4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina (HCl), oko 6 mol/l

Vidjeti metodu 9.4. (4.1.).

4.2. Otopina bakra (70 mg/l) u 1,5 mol/l hidrokloridne kiseline

Rastopiti 275 mg bakrovog sulfata ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) izvaganog do točnosti 0,1 mg u 250 ml 6 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.1.) u odmjernoj tikvici od 1 000 ml. Dopuniti volumen vodom i dobro promiješati.

4.3. Otopina askorbinske kiseline (50 g/l)

Rastopiti 50 g askorbinske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) u vodi u odmjernoj tikvici od 1 000 ml. Dopuniti volumen vodom, dobro promiješati i držati u hladnjaku.

4.4. n-butilni acetat

4.5. Otopina amonijevog tiocijanata, 0,2 mol/l

Rastopiti 15,224 g NH_4SCN u vodi u odmjernoj tikvici od 1 000 ml. Dopuniti volumen vodom, dobro promiješati i pohraniti u bocu tamne boje.

4.6. Otopina kositrenog klorida (50 g/l) u 2 mol/l hidrokloridne kiseline

Ova otopina mora biti savršeno bistra i pripremljena odmah prije uporabe. Mora se koristiti vrlo čist kositretni klorid jer inače otopina neće biti bistra.

Za pripremanje 100 ml otopine, rastopiti 5 g ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) u 35 ml 6 mol/l HCl otopine (4.1.). Dodati 10 ml otopine bakra (4.2.). Dopuniti volumen vodom i dobro promiješati.

4.7. Kalibracijske otopine molibdena

4.7.1. Osnovna otopina molibdena (500 µg/ml)

Rastopiti 0,920 g amonijevog molibdata $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ izvaganog do točnosti 0,1 mg u 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.) u odmjernoj tikvici od 1 000 ml. Dopuniti volumen tom otopinom i dobro promiješati.

4.7.2. Srednja otopina molibdena (25 µg/ml)

Staviti 25 ml osnovne otopine (4.7.1.) u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti volumen sa 6 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.1.) i dobro promiješati.

4.7.3. Radna otopina molibdena (2,5 µg/ml)

Staviti 10 ml osnovne otopine (4.7.1.) u odmjernu tikvicu od 100 ml. Dopuniti volumen sa 6 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.1.) i dobro promiješati.

5. **Oprema**

5.1. Molekularni apsorpcijski spektrometar s cjevčicama optičke putanje 20 mm i postavljenim na valnu duljinu od 470 nm

5.2. Lijevci za odjeljivanje od 200 ili 250 ml

6. **Pripremanje otopine za analizu**

6.1. Otopina ekstrakta mangana

Vidjeti metodu 9.1. i/ili 9.2. i, ako je potrebno, 9.3.

6.2. Pripremanje ispitne otopine

Razrijediti alikvotni dio ekstrakta (6.1.) sa 6 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.1.) kako bi se dobila odgovarajuća koncentracija molibdena. Neka D bude faktor razrjeđivanja.

Uzeti alikvotni dio (a) iz otopine ekstrakta koji sadrži 1 do 12 µg molibdena i staviti u lijevak za odjeljivanje (5.2.). Doliti do 50 ml 6 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.1.).

7. **Postupak**

7.1. Pripremanje otopine slijepe probe

Pripremiti otopinu slijepe probe ponavljajući cijeli postupak od faze ekstrakcije, preskačući jedino ispitni uzorak gnojiva.

7.2. Pripremanja niza kalibracijskih otopina

Pripremiti niz od najmanje šest kalibracijskih otopina rastuće koncentracije koja odgovara optimalnom rasponu odziva spektrometra.

Za interval 0-12,5 µg molibdena, staviti 0, 1, 2, 3, 4 i 5 ml radne otopine (4.7.3.) u lijevke za odjeljivanje (5.2.). Doliti do 50 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.). Lijevci sadrže 0, 2,5, 5, 7,5, 10 i 12,5 µg molibdena.

7.3. Razvoj i razdvajanje kompleksa

U svaki lijevak za odjeljivanje (6.2., 7.1. i 7.2.), dodati sljedećim redom:

— 10 ml bakrove otopine (4.2.)

— 20 ml otopine askorbinske kiseline (4.3.);

dobro promiješati i čekati dvije ili tri minute. Tada dodati:

— 10 ml n-butil acetata (4.4.), koristeći preciznu pipetu

— 20 ml otopine tiocijanata (4.5.).

Tresti jednu minutu kako bi se ekstrahirao kompleks u organskoj fazi; pustiti da se nataloži; nakon razdvajanja dviju faza, odlijemo cijelu vodenu fazu; te onda oprati organsku fazu s:

— 10 ml otopine kositrenog klorida (4.6.).

Tresti jednu minutu. Pustiti da se nataloži i odliti vodenu fazu. Skupiti organsku fazu u epruvetu; to će omogućiti skupljanje kapljica vode u suspenziji.

7.4. **Određivanje**

Mjeriti apsorpciju otopina dobivenu u 7.3. na valnoj duljini od 470nm koristeći 0 µg/ml kalibracijske otopine molibdena (7.2.) kao referenciju.

8. **Izražavanje rezultata**

Konstruirati kalibracijsku krivulju tako da se duž apscise stavi odgovarajuća masa molibdena u kalibracijskoj otopini (7.2.) izraženoj u µg, a duž ordinate odgovarajuću vrijednost absorbancije (7.4.), očitanjem na spektrometru.

Iz te krivulje odrediti masu molibdena u ispitnoj otopini (6.2.) i otopini slijepe probe (7.1.). Ove mase označuju se kao (x_s) i (x_b).

Postotak molibdena u gnojivu prikazuje se kao:

$$\text{Mo \%} = [(x_s - x_b) \times V/a \times D]/(M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 9.3.:

$$\text{Mo \%} = [(x_s - x_b) \times V/a \times 2D]/(M \times 10^4)$$

Gdje je

Mo količina molibdena izražena kao postotak gnojiva;

a volumen alikvota, u ml, uzet iz zadnje razrijeđene otopine (6.2.);

x_s masa Mo u µg u probnoj otopini (6.2.);

x_b masa Mo u µg u otopini slijepe probe (7.1.), čiji volumen odgovara volumenu (a) alikvota ispitne otopine (6.2.);

V volumen, u ml, otopine ekstrakta dobivenog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D: ako su (a_1), (a_2) uzastopni alikvotni dijelovi, a (v_1), (v_2) volumeni koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja D bit će jednak:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2)$$

Metoda 9.11.**Određivanje cinka u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije**1. **Opseg**

Ova metoda opisuje postupak određivanja cinka u ekstraktima gnojiva.

2. **Područje primjene**

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 9.1. i 9.2., čija deklaracija ukupnih i/ili cinka topljivog u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. **Načelo**

Nakon odgovarajućeg tretmana i razrjeđivanja ekstrakata, udio cinka određuje se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

4. **Reagensi**4.1. *Razrijeđena hidrokloridna kiselina, oko 6 mol/l:*

Vidjeti metodu 9.4. (4.1.).

- 4.2. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline, oko 0,5 mol/l:
Vidjeti metodu 9.4. (4.2.).
- 4.3. Otopine lantanove soli (10 g La po litri)
Vidjeti metodu 9.4. (4.3.).
- 4.4. Kalibracijske otopine cinka
- 4.4.1. Osnovna otopina cinka (1 000 µg/ml)
U odmjernoj tikvici od 1 000 ml rastopiti 1 g cinkovog praha ili pahuljica do 0,1 mg u 25 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.). Kad je potpuno rastopljeno, dopuniti volumen vodom i dobro promiješati.
- 4.4.2. Radna otopina cinka (100 µg/ml)
Razrijediti 20 ml osnovne otopine (4.4.1.) u 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.), u odmjernu tikvicu od 200 ml. Dopuniti volumen s 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.
5. **Oprema**
Atomski apsorpcijski spektrometar: vidjeti metodu 9.4. (5). Instrument mora biti opremljen izvorom zračenja karakterističnog za cink (213,8 nm), a spektrometar mora dozvoljavati da se načini pozadinska korekcija.
6. **Pripremanje otopine za analizu**
- 6.1. Otopina ekstrakta cinka
Vidjeti metodu 9.1. i/ili 9.2. i, ako je potrebno, 9.3.
- 6.2. Pripremanje ispitne otopine
Vidjeti metodu 9.4. (6.2.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli (4.3.).
7. **Postupak**
- 7.1. Pripremanje otopine slijepe probe
Vidjeti metodu 9.4. (7.1.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli korištene u 6.2.
- 7.2. Pripremanje kalibracijskih otopina
Vidjeti metodu 9.4. (7.2.).

Za optimalni raspon određivanja 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 otopine hidrokloridne kiseline što je moguće bliže onoj ispitne otopine. Dodati svakoj boci 10 ml otopine lantanove soli korištene u 6.2. Dopuniti volumen na 100 ml s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati. Ove otopine sadrže 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 µg/ml cinka.
- 7.3. Određivanje
Vidjeti metodu 9.4. (7.3.). Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 213,8 nm.
8. **Izražavanje rezultata**
Vidjeti metodu 9.4. (8).

Postotak cinka u gnojivu prikazuje se kao:

$$\text{Zn \%} = [(x_s - x_b) \times V \times D]/(M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 9.3.:

$$\text{Zn \%} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4)$$

Gdje je

Zn količina cinka izražena kao postotak gnojiva;

X_s koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u ispitnoj otopini (6.2.);

X_b koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u otopini slijepe probe (7.1.);

V volumen, u ml, ekstrakta dobivenog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 9.1. ili 9.2.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D: ako su (a_1), (a_2), (a_3),..., (a_i) ili (a) alikvotni dijelovi, a (v_1), (v_2), (v_3),..., (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja D bit će jednak:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

Metode 10.

Mikro-hranjive tvari u koncentraciji većoj od 10 %

Metoda 10.1.

Ekstrakcija ukupnih mikro-hranjivih tvari

1. Opseg

Ova metoda definira postupak ekstrakcije sljedećih mikro-hranjivih tvari: ukupnog bora, ukupnog kobalta, ukupnog bakra, ukupnog željeza, ukupnog mangana, ukupnog molibdena i ukupnog cinka. Cilj je provesti minimalni broj ekstrakcija, koristeći, gdje je god moguće, isti ekstrakt za određivanje sveukupne razine svake mikro-hranjive tvari navedene iznad.

2. Područje primjene

Ovaj postupak odnosi se na EZ gnojiva pokrivena Prilogom I. E, a koja sadrže jednu ili više od sljedećih mikro-hranjivih tvari: bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Primjenjuje se na svaku mikro-hranjivu tvar čija deklaracija udjela je manje ili jednako 10 %.

3. Načelo

Rastvaranje u kipućej razrijeđenoj hidrokloridnoj kiselini.

Napomena

Ekstrakcija je empirijska i možda neće biti količinska, ovisno o proizvodu ili ostalim sastojcima gnojiva. Posebno, u slučaju određenih manganovih oksida, ekstrahirana količina može biti bitno manja od sveukupne količine mangana koju sadrži proizvod. Odgovornost proizvođača gnojiva jest osigurati da deklarirani udio stvarno odgovara ekstrahiranoj količini u uvjetima koji se primjenjuju u metodi.

4. Reagensi

4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina (HCl), oko 6 mol/l

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s jednim volumenom vode.

4.2. Koncentrirana otopina amonijaka (NH_4OH , $d_{20} = 0,9 \text{ g/ml}$)

5. Oprema

5.1. Električna grijača ploča s promjenjivom kontrolom temperature.

5.2. pH-metar

N a p o m e n a

Kad se treba odrediti udio bora u ekstraktu, ne koristiti borosilikatno stakleno posuđe. Kako metoda obuhvaća i vrenje, preporučuje se teflon ili silicij. Dobro očistiti stakleno posuđe, ako je prethodno bilo oprano u deterdžentima koji sadrže borate.

6. **Pripremanje uzorka**

Vidjeti metodu 1.

7. **Postupak**7.1. *Ispitni uzorak*

Uzeti količinu gnojiva, izvagano između 1 i 2 g, ovisno o očitovanom udjelu elementa u proizvodu. Sljedeća tablica koristit će se za dobivanje konačne otopine koja će, nakon odgovarajućeg razrjeđivanja, biti unutar raspona mjerenja za svaku metodu. Uzorci trebaju biti izvagani do točnosti 1 mg.

Deklarirani udio mikro-hranjive tvari u gnojivu (%)	> 10 < 25	≥ 25
Masa ispitnog uzorka (g)	2	1
Masa elementa u uzorku (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Volumen ekstrakta V (ml)	500	500
Koncentracija elementa u ekstraktu (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Staviti uzorak u čašu od 250 ml.

7.2. *Pripremanje otopine*

Ako je potrebno, navlažiti uzorak s malo vode, pažljivo dodati 10 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.1.) po gramu gnojiva, u malim količinama, a onda dodati oko 50 ml vode. Pokriti čašu satnim staklom i promiješati. Na grijaćoj ploči dovesti do vrenja i pustiti da vrije 30 minuta. Pustiti da se ohladi, povremeno miješajući. Količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dopuniti volumen vodom i dobro promiješati. Filtrirati kroz suhi filter u suhi spremnik. Odbaciti prvi dio. Ekstrakt mora biti savršeno bistar.

Preporučljivo je da se određivanje provede bez odgađanja na alikvotnim dijelovima bistrog filtrata, a ako tako ne bude, spremnici se moraju začepiti.

N a p o m e n a

Ekstrakti s udjelom bora moraju se odrediti: Podesiti pH do između 4 i 6 s koncentriranim amonijakom (4.2.).

8. **Određivanje**

Određivanje svake mikro-hranjive tvari provodi se na alikvotnim dijelovima naznačenima u metodi, za svaku mikro-hranjivu tvar posebno.

Metode 10.5., 10.6., 10.7., 10.9. i 10.10. ne mogu se koristiti za određivanje elemenata prisutnih u keliranom ili kompleksnom obliku. U takvim slučajevima mora se koristiti metoda 10.3. prije određivanja.

U slučaju određivanja pomoću AAS (metode 10.8. i 10.11.) to možda neće biti potrebno.

M e t o d a 1 0 . 2 .

Ekstrakcija mikro-hranjivih tvari topljivih u vodi1. **Opseg**

Ova metoda definira postupak ekstrakcije sljedećih oblika mikro-hranjivih tvari topljivih u vodi: bora, kobalta, bakra, željeza, mangana, molibdena i cinka. Cilj je provesti minimalni broj ekstrakcija, koristeći, gdje je god moguće, isti ekstrakt za određivanje sveukupne razine svake spomenute mikro-hranjive tvari.

2. Područje primjene

Ovaj postupak odnosi se na EZ gnojiva pokrivena Prilogom I., a koja sadrže jednu ili više od sljedećih mikro-hranjivih tvari: bor, kobalt, bakar, željezo, mangan, molibden i cink. Primjenjuje se na svaku mikro-hranjivu tvar čija deklaracija udjela je manje ili jednako 10 %.

3. Načelo

Mikro-hranjive tvari ekstrahiraju se tresenjem gnojiva u vodi na 20 °C (± 2) °C.

Napomena

Ekstrakcija je empirijska i može i ne mora biti količinska.

4. Reagensi

4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina (HCl), oko 6 mol/l

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 1 volumenom vode.

5. Oprema

5.1. Rotacijska tresilica postavljena na oko 35 do 40 okretaja u minuti

Napomena

Kad se treba odrediti udio bora u ekstraktu, ne koristiti borosilikatno stakleno posuđe. Kako metoda obuhvaća i vrenje, preporučuje se teflon ili silicij. Dobro očistiti stakleno posuđe, ako je prethodno bilo oprano u deterdžentima koji sadrže borate.

6. Pripremanje uzorka

Vidjeti metodu 1.

7. Postupak

7.1. Ispitni uzorak

Uzeti količinu gnojiva, izvaganu između 1 i 2 g, ovisno o očitovanom udjelu elementa u proizvodu. Sljedeća tablica koristit će se za dobivanje završne otopine koja će, nakon odgovarajućeg razrjeđivanja, biti unutar raspona mjerenja za svaku metodu. Uzorci trebaju biti izvagani do unutar 1 mg.

Deklarirani udio mikro-hranjive tvari u gnojivu (%)	> 10 < 25	≥ 25
Masa ispitnog uzorka (g)	2	1
Masa elementa u uzorku (mg)	> 200 < 500	≥ 250
Volumen ekstrakta V (ml)	500	500
Koncentracija elementa u ekstraktu (mg/l)	> 400 < 1 000	≥ 500

Staviti uzorak u tikvicu od 500 ml.

7.2. Pripremanje otopine

Dodati oko 400 ml vode.

Dobro začepiti tikvicu. Snažno ručno protresti kako bi se uzorak raspršio, tada staviti tikvicu na tresilicu i tresti 30 minuta.

Povećati volumen vodom i dobro promiješati.

7.3. Pripremanje ispitne otopine

Odmah filtrirati u čistu, suhu tikvicu. Začepiti tikvicu. Provesti određivanje odmah nakon filtriranja.

Napomena

Ako filtrat postepeno postane mutan, napraviti drugu ekstrakciju prema 7.1. i 7.2. u boci volumena V_e . Filtrirati u odmjernu tikvicu volumena W koja je prije toga bila osušena i primila 5 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.1.). Prestati s filtriranjem upravo u trenutku kad se dosegne kalibracijska oznaka. Dobro pomiješati.

U tim uvjetima vrijednost V u izražavanju rezultata jest:

$$V = V_e \times W / (W - 5)$$

Razrijeđenost u izražavanju rezultata ovisi o vrijednosti V .

8. Određivanje

Određivanje svake mikro-hranjive tvari provodi se na alikvotnim dijelovima naznačenima u metodi, za svaku mikro-hranjivu tvar posebno.

Metode 10.5., 10.6., 10.7., 10.9. i 10.10. ne mogu se koristiti za određivanje elemenata prisutnih u keliranom ili kompleksnom obliku. U takvim slučajevima mora se koristiti metoda 10.3. prije određivanja.

U slučaju određivanja pomoću AAS (metode 10.8. i 10.11.) takav postupak možda neće biti potreban.

Metoda 10.3.**Odstranjivanje organskih spojeva iz ekstrakata gnojiva****1. Opseg**

Ova metoda definira postupak odstranjivanja organskih spojeva iz ekstrakata gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 10.1. i 10.2., čija deklaracija ukupnih i/ili elemenata topljivih u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

Napomena

Prisutnost malih količina organskih tvari obično ne utječe na određivanje pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

3. Načelo

Organski spojevi u alikvotnom dijelu ekstrakta oksidiraju s vodikovim peroksidom.

4. Reagensi**4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina (HCl), oko 0,5 mol/l**

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 20 volumena vode.

4.2. Otopina vodikovog peroksida (30 % H_2O_2 , $d_{20} = 1,11$ g/ml), bez mikro-hranjivih tvari**5. Oprema**

Električna grijača ploča s promjenjivom kontrolom temperature.

6. Postupak

Uzeti 25 ml otopine ekstrakta dobivenog metodama 10.1. ili 10.2. i staviti u čašu od 100 ml. Ako se radi o metodi 10.2., dodati 5 ml razrijeđene hidrokloridne kiseline (4.1.). Tada dodati 5 ml otopine vodikovog peroksida (4.2.). Pokriti satnim staklom. Pustiti da dođe do oksidacije na sobnoj temperaturi oko sat vremena, a tada postepeno dovesti do vrenja i neka vrije pola sata. Ako je potrebno, dodati još 5 ml vodikovog peroksida u otopinu, dok se ohladi. Tada neka vrije kako bi se odstranio višak vodikovog peroksida. Pustiti neka se ohladi i količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 50 ml i dopuniti volumen. Filtrirati ako je potrebno.

Ova razrijeđenost mora se uzeti u obzir kod uzimanja alikvotnih dijelova i izračunavanja postotka mikro-hranjivih tvari u proizvodu.

Metoda 10.4.

Određivanje mikro-hranjivih tvari u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (općeniti postupak)

1. Opseg

Ova metoda definira općeniti postupak određivanja razina željeza i cinka u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 10.1. i 10.2., čija deklaracija ukupnih i/ili elemenata topljivih u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

Prerade ovog postupka za različite mikro-hranjive tvari detaljno su opisane u metodama definiranim za svaki element posebno.

Napomena

Prisutnost malih količina organskih tvari obično ne utječe na određivanje pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

3. Načelo

Nakon što je na ekstraktima, gdje je to bilo potrebno, provedeno smanjenje ili eliminiranje ometajućih kemijskih sastojaka, ekstrakt se razrjeđuje tako da njegova koncentracija bude u optimalnom rasponu valne duljine ne spektrometru, odgovarajućoj za mikro-hranjivu tvar koja se mora odrediti.

4. Reagensi

4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina (HCl), oko 6 mol/l:

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 1 volumenom vode.

4.2. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline (HCl), oko 0,5 mol/l:

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18$ g/ml) s 20 volumena vode.

4.3. Otopine lantanove soli (10 g La po litri)

Ovaj reagens koristi se za određivanja kobalta, željeza, mangana i cinka. Može se pripremiti:

(a) s lantanovim oksidom rastopljenim u hidrokloridnoj kiselini (4.1.). Staviti 11,73 g lantanovog oksida (La_2O_3) u 150 ml vode u odmjernu tikvicu od 1 litre i dodati 120 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.). Pustiti da se rastopi i onda dopuniti vodom do oznake i dobro promiješati. Ova otopina je otprilike 0,5 mol/l u hidrokloridnoj kiselini; ili

(b) s otopinama lantanovog klorida, sulfata ili nitrata. Rastopiti 26,7 g lantanovog klorida heptahidrata ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ili 31,2 g lantanovog nitrata heksahidrata [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ili 26,2 g lantanovog sulfata nonahidrata [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] u 150 ml vode, onda dodati 85 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.). Pustiti da se rastopi i onda dopuniti vodom do jedne litre. Dobro promiješati. Ova otopina je otprilike 0,5 mol/l u hidrokloridnoj kiselini.

4.4. Kalibracijske otopine

Za njihovo pripremanje vidjeti metodu individualnog određivanja za svaku mikro-hranjivu tvar.

5. Oprema

Atomski apsorpcijski spektrometar opremljen izvorima koja emitiraju karakteristike zračenja mikro-hranjivih tvari koje se moraju odrediti.

Analitičar se mora pridržavati uputa proizvođača i biti upoznat s uređajem. Uređaj mora dozvoliti pozadinske korekcije kako bi se mogle koristiti kad god je to potrebno (npr. Zn). Plinovi koji će se koristiti su zrak i aceten.

6. Pripremanje otopine za analizu

6.1. Pripremanje otopina ekstrakata mikro-hranjivih tvari koje se moraju odrediti.

Vidjeti metode 10.1. i/ili 10.2. i, ako odgovara, 10.3.

6.2. Tretiranje ispitne otopine

Razrijediti alikvotni dio ekstrakta dobivenog metodom 10.1., 10.2. ili 10.3. vodom i/ili hidrokloridnom kiselinom (4.1.) ili (4.2.) kako bi se dobila, u završnoj otopini za mjerenje, koncentracija elementa koji se treba odrediti, a odgovara kalibracijskom rasponu koji se koristi (7.2.) i otopina hidrokloridne kiseline od najmanje 0,5 mol/l i ne više od 2,5 mol/l. Ovaj postupak može zahtijevati jedno ili više uzastopnih razrjeđivanja.

Uzeti alikvotni dio konačne otopine dobivene razrjeđivanjem ekstrakta, neka (a) bude njezin volumen u ml, i izliti u odmjernu tikvicu od 100 ml. Kad se određuje udio kobalta, željeza, mangana ili cinka, dodati 10 ml otopine lantanove soli (4.3.). Dopuniti volumen s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati. Ovo je konačna otopina za mjerenje. Neka D bude faktor razrjeđivanja.

7. Postupak

7.1. Pripremanje otopine slijepe probe

Pripremiti slijepu otopinu ponavljanjem cijelog postupka od faze ekstrakcije, preskačući jedino ispitni uzorak gnojiva.

7.2. Pripremanje kalibracijskih otopina

Od radnih kalibracijskih otopina, pripremljenih korištenjem metode dane za svaku mikro-hranjivu tvar posebno, u odmjernim tikvicama od 100 ml pripremiti niz od najmanje pet kalibracijskih otopina rastuće koncentracije unutar optimalnog raspona mjerenja spektrometra. Ako je potrebno, podesiti koncentraciju hidrokloridne kiseline kako bi bila što je moguće bliže onoj razrijeđene ispitne otopine (6.2.). Kad se određuje udio kobalta, željeza, mangana ili cinka, dodati 10 ml otopine lantanove soli (4.3.), kao u 6.2. Povećati volumen s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.

7.3. Određivanje

Pripremiti spektrometar (5) za određivanje i podesiti ga na valnu duljinu danu u metodi koja se odnosi na individualne mikro-hranjive tvari.

Tri puta uzastopce poprskati kalibracijske otopine (7.2.), ispitnu otopinu (6.2.) i otopinu slijepe probe (7.1.), bilježeći svaki rezultat i ispirući instrument destiliranom vodom između svakog prskanja posebno.

Konstruirati kalibracijsku krivulju tako da se duž ordinate stavi prosječno očitavanje spektrometra za svaku kalibracijsku otopinu (7.2.), a duž apscise odgovarajuću koncentraciju elementa, izraženu u µg/ml.

Iz te krivulje odrediti koncentracije relevantnih mikro-hranjivih tvari u ispitnoj otopini x_s (6.2.) i u otopini slijepe probe x_b (7.1.), izražavajući te koncentracije u µg po ml.

8. Izražavanje rezultata

Postotak mikro-hranjivih tvari (E) u gnojivu jednak je:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D]/(M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 10.3.:

$$E(\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4)$$

Gdje je

E količina već određenih mikro-hranjivih tvari, izražena kao postotak gnojiva;

x_s koncentracija ispitne otopine (6.2.), u $\mu\text{g/ml}$;

x_b koncentracija otopine slijepe probe (7.1.), u $\mu\text{g/ml}$;

V volumen ekstrakta dobivenog metodom 10.1. ili 10.2., u ml;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 10.1. ili 10.2., u gramima.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D:

Ako su (a_1), (a_2), (a_3),..., (a_i) ili (a) alikvotni obroci, a (v_1), (v_2), (v_3),..., (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja 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 10.5.

Određivanje bora u ekstraktima gnojiva pomoću acidimetrijskog titriranja

1. Opseg

Ova metoda opisuje postupak određivanja udjela bora u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 10.1. i 10.2., čija deklaracija ukupnog i/ili bora topljivog u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. Načelo

Manitorni kompleks formira se sljedećom reakcijom bora s manitolom:



Mješavina se titrira otopinom natrijevog hidroksida do pH od 6,3.

4. Reagensi

4.1. Otopina metil-crvenog indikatora

Rastopiti 0,1 g metil-crvenog ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$) u 50 ml etanola (95 % u odmjerne tikvici od 100 ml). Dopuniti volumen vodom do 100 ml. Dobro promiješati.

4.2. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline, oko 0,5 mol

Promiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s 20 volumena vode.

4.3. Otopina natrijevog hidroksida, oko 0,5 mol/l

Mora biti bez ugljičnog dioksida. Rastopiti 20 g granuliranog natrijevog hidroksida (NaOH) u odmjerne tikvici od 1 litre, koja sadrži oko 800 ml vrele vode. Kad se otopina ohladi, povećati volumen do otprilike 1 000 ml vrelom vodom i dobro promiješati.

4.4. Standardna otopina natrijevog hidroksida, oko 0,025 mol/l

Mora biti bez ugljičnog dioksida. Razrijediti 0,5 mol/l otopine natrijevog hidroksida (4.3.) 20 puta vrelom vodom i dobro promiješati. Mora se odrediti vrijednost otopine koja je izražena kao bor (B) (vidjeti stavak 9.).

4.5. Kalibracijska otopina bora (100 $\mu\text{g/ml}$)

Rastopiti 0,5719 g borne kiseline (H_3BO_3), izvagane do točnosti 0,1 g, u vodi u odmjerne tikvici od 1 000 ml. Dopuniti vodom do oznake i dobro promiješati. Premjestiti u plastičnu bocu na pohranu u hladnjak.

4.6. D-manitol ($C_6H_{14}O_6$) u prahu

4.7. Natrijev klorid (NaCl)

5. **Oprema**

5.1. pH-metar sa staklenom elektrodom

5.2. Magnetska miješalica

5.3. Čaša od 400 ml s teflonskim štapićem

6. **Pripremanje otopine za analizu**

6.1. *Pripremanje otopine bora*

Vidjeti metodu 10.1. i/ili 10.2. i, ako je potrebno, 10.3.

7. **Postupak**

7.1. *Proba*

U čašu od 400 ml (5.3.) staviti alikvot (a) ekstrakta (6.1.) koji sadrži 2 do 4 mg B. Dodati 150 ml vode.

Dodati nekoliko kapi otopine metil-crvenog indikatora (4.1.).

Ako se ekstrakcija vrši pomoću metode 10.2., zakiseliti dodavanjem 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (4.2.) do trenutka promjene otopine indikatora, a tada dodati još 0,5 ml od 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (4.2.).

Nakon dodavanja 3 g natrijevog klorida (4.7.), dovesti do vrenja kako bi se maknuo ugljični dioksid. Pustiti da se ohladi. Staviti čašu na magnetsku miješalicu (5.2.) i uvesti elektrode prethodno kalibriranog pH-metra (5.1.).

Podesiti pH na točno 6,3, najprije s 0,5 mol otopine natrijevog hidroksida (4.3.), a onda s 0,025 mol/l otopine (4.4.).

Dodati 20 g D-manitola (4.6.), potpuno rastopiti i dobro promiješati. Titirati s 0,025 mol/l otopinom natrijevog hidroksida (4.4.) do pH 6,3 (da bude stabilan najmanje 1 minutu). Neka X_1 bude traženi volumen.

8. **Otopina slijepe probe**

Pripremiti otopinu slijepe probe ponavljanjem cijelog postupka od faze pripremanja otopine, preskačući jedino gnojivo. Neka X_0 bude traženi volumen.

9. **Vrijednost bora (B) u otopini natrijevog hidroksida (4.4.)**

Pipetom staviti 20 ml (2,0 mg B) kalibracijske otopine (4.5.), u čašu od 400 ml i dodati nekoliko kapi otopine metil-crvenog indikatora (4.1.). Dodati 3 g natrijevog klorida (4.7.) i otopinu hidrokloridne kiseline (4.2.) do trenutka promjene otopine indikatora (4.1.).

Povećati volumen do otprilike 150 ml i postepeno dovesti do vrenja kako bi se eliminirao ugljični dioksid. Pustiti da se ohladi. Staviti čašu na magnetsku miješalicu (5.2.) i uvesti elektrode prethodno kalibriranog pH-metra (5.1.). Podesiti pH na točno 6,3, najprije s 0,5 mol otopine natrijevog hidroksida (4.3.), a onda s 0,025 mol/l otopine (4.4.).

Dodati 20 g D-manitola (4.6.), potpuno rastopiti i dobro promiješati. Titirati s 0,025 mol/l otopinom natrijevog hidroksida (4.4.) do pH 6,3 (da bude stabilan najmanje 1 minutu). Neka V_1 bude traženi volumen.

Pripremiti otopinu slijepe probe na isti način, zamijenivši 20 ml vode kalibracijskom otopinom. Neka V_0 bude traženi volumen.

Vrijednost bora (F) u mg/ml u standardnoj otopini NaOH (4.4.) je sljedeća:

$$F \text{ (u mg/ml)} = 2/(V_1 - V_0)$$

1 ml točno 0,025 mol/l otopine natrijevog hidroksida odgovara 0,27025 mg B.

10. **Izražavanje rezultata**

Postotak bora u gnojivu izražava se:

$$B (\%) = \frac{(X_1 - X_0) \times F \times V}{10 \times a \times M}$$

Gdje je

B (%) postotak bora u gnojivu;

X_1 volumen, u ml, 0,025 mol/l otopine natrijevog hidroksida (4.4.); potreban za ispitnu otopinu;

X_0 volumen, u ml, 0,025 mol/l otopine natrijevog hidroksida (4.4.); potreban za otopinu slijepe probe;

F vrijednost bora (B), u mg/ml, 0,025 mol/l otopine natrijevog hidroksida (4.4.);

V volumen, u ml, ekstraktne otopine dobivene u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.;

a volumen, u ml, alikvota (7.1.), uzet iz ekstraktne otopine (6.1.);

M masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.

Metoda 10.6.

Određivanje kobalta u ekstraktima gnojiva gravimetrijskom metodom s 1-nitrozo-2-naftolom1. **Opseg**

Ova metoda opisuje postupak određivanja kobalta u ekstraktima gnojiva.

2. **Područje primjene**

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 10.1. i 10.2., čija deklaracija kobalta se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. **Načelo**

Kobalt III kombinira se s 1-nitrozo-2-naftolom da bi se dobio crveni talog $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nakon što je kobalt prisutan u ekstraktima doveden u stanje kobalta III, kobalt se taloži u octenom kiselom mediju pomoću otopine 1-nitrozo-2-naftola. Nakon filtriranja, talog se pere i suši do konstantne mase, a onda se mora izvagati kao $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. **Reagensi**

4.1. Otopina vodikovog peroksida (H_2O_2 , $d_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$) 30 %

4.2. Otopina natrijevog hidroksida, oko 2 mol/l

Rastopiti 8 g granuliranog natrijevog hidroksida u 100 ml vode.

4.3. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline, oko 6 mol/l

Pomiješati jedan volumen hidrokloridne kiseline ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) s jednim 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 1 volumen octene kiseline (4.4.) s 2 volumena vode.

4.6. Otopina 1-nitrozo-2-naftola u 100 ml octene kiseline (4.4.). Dodati 100 ml mlake vode. Dobro promiješati. Odmah filtrirati. Dobivena otopina mora se odmah koristiti.

5. **Oprema**

5.1. Lončić za filtriranje P 16/ISO 4 793, poroznost 4, kapacitet 30 ili 50 ml

5.2. Sušionik na 130 (± 2) °C

6. **Pripremanje otopine za analizu**6.1. *Pripremanje otopine kobalta*

Vidjeti metodu 10.1. ili 10.2.

6.2. *Pripremanje otopine za analizu*

Staviti alikvot ekstrakta koji ne sadrži više od 20 mg Co u čašu od 400 ml. Ako je ekstrakt dobiven u skladu s metodom 10.2., zakiseliti s pet kapi hidrokloridne kiseline (4.3.). Dodati oko 10 ml otopine vodikovog peroksida (4.1.). Pustiti da oksidans djeluje u hladnom stanju 15 minuta, a onda povećati volumen vodom do 100 ml. Pokriti čašu satnim staklom. Dovedi otopinu do točke vrenja i pustiti da vrije otprilike 10 minuta. Ohladiti. Učiniti lužnatim otopinom natrijevog hidroksida (4.2.), kap po kap, sve dok se ne počne taložiti crni kobaltov hidroksid.

7. **Postupak**

Dodati 10 ml octene kiseline (4.4.) i doliti vodu u otopinu do otprilike 200 ml. Zagrijavati do vrenja. Koristeći biretu, dodavati 20 ml otopine 1-nitrozo-2-naftola (4.6.), kap po kap, povremeno miješajući. Završiti snažnim miješanjem kako bi se talog zgrušao.

Filtrirati kroz prethodno izvagani filter lončić (5.1.), pazeći da se ne začepi. Misleći na to, osigurati da tekućina ne bude iznad taloga tijekom cijelog postupka filtriranja.

Oprati čašu razrijeđenom octenom kiselinom (4.5.) kako bi se odstranio sav talog, oprati talog na filteru razrijeđenom octenom kiselinom (4.5.), a onda tri puta vrućom vodom.

Sušiti u sušioniku (5.2.) na 130 (± 2) °C dok se ne postigne konstantna masa.

8. **Izražavanje rezultata**

1 mg taloga $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odgovara 0,096381 mg Co.

Postotak kobalta (Co) u gnojivu izražava se:

$$\text{Co (\%)} = X \times 0,0096381 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

Gdje je

X masa taloga u mg;

V volumen, u ml, ekstraktne otopine dobivene u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.;

a volumen, u ml, alikvota uzetog iz posljednjeg razrjeđivanja;

D faktor razrjeđivanja tog alikvota;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka.

Metoda 10.7.

Određivanje bakra u ekstraktima gnojiva titrimetrijskom metodom

1. **Opseg**

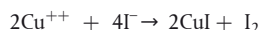
Ova metoda opisuje postupak određivanja bakra u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

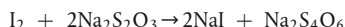
Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 10.1. i 10.2., čija deklaracija udjela bakra se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. Načelo

Ioni bakra reduciraju se u kiselom mediju kalijevim jodidom:



Jod koji se oslobađa na taj način titrira se standardnom otopinom natrijevog tiosulfata u prisutnosti škroba kao indikatora u skladu s:



4. Reagensi

4.1. Dušična kiselina (HNO_3 , $d_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$)

4.2. Urea [$(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{O}$]

4.3. Otopina amonijevog bifluorida (NH_4HF_2) 10 % m/v

Držati otopinu u plastičnom spremniku.

4.4. Otopina amonijevog hidroksida (1 + 1)

Pomiješati 1 volumen amonijaka (NH_4OH , $d_{20} = 0,9 \text{ g/ml}$) s jednim volumenom vode.

4.5. Standardna otopina natrijevog tiosulfata

Rastopiti 7,812 g natrijevog tiosulfata pentahidrata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) s vodom u odmjernoj tikvici od 1 litre. Ova otopina mora se pripremiti tako da 1 ml = 2 mg Cu. Zbog stabiliziranja, dodati nekoliko kapi kloroforma. Ova otopina mora se držati u staklenom spremniku i mora biti zaštićena od izravnog svjetla.

4.6. Kalijev jodid (KI)

4.7. Otopina kalijevog tiocijanata (KSCN) (25 % m/v)

Držati ovu otopinu u plastičnoj tikvici.

4.8. Otopina škroba (oko 0,5 %)

Staviti 2,5 g škroba u čašu od 600 ml. Dodati oko 500 ml vode. Vreti za vrijeme miješanja. Ohladiti do sobne temperature. Otopina ima kratak rok trajanja. Taj rok se može produljiti dodavanjem oko 10 mg živinog jodida.

5. Pripremanje otopine za analizu

Pripremanje otopine bakra

Vidjeti metode 10.1. i 10.2.

6. Postupak

6.1. Pripremanje titracijske otopine

Staviti alikvotni dio otopine koji ne sadrži manje od 20 – 40 mg Cu u Erlenmeyerovu tikvicu od 500 ml.

Maknuti svaki višak kisika koji se nakratko pojavi pri vrenju. Dopuniti volumen vodom do oko 100 ml. Dodati 5 ml dušične kiseline (4.1.), dovesti do vrenja i pustiti da vrije otprilike pola minute.

Maknuti Erlenmeyerovu tikvicu s grijaće ploče, dodati oko 3 g uree (4.2.) i neka vrije još oko pola minute.

Maknuti s uređaja za zagrijavanje i dodati oko 200 ml hladne vode. Gdje je potrebno, ohladiti sadržaj Erlenmeyerove tikvice do sobne temperature.

Postepeno dodavati otopinu amonijevog hidroksida (4.4.) sve dok otopina ne postane plava, a onda dodati višak od 1 ml.

Dodati 50 ml otopine amonijevog bifluorida (4.3.) i promiješati.

Dodati 10 g kalijevog jodida (4.6.) i rastopiti.

6.2. *Titriranje otopine*

Staviti Erlenmeyerovu tikvicu na magnetsku miješalicu. Uvesti štapić u Erlenmeyerovu tikvicu i podesiti miješalicu na željenu brzinu.

Koristeći biretu, dodati standardnu otopinu natrijevog tiosulfata (4.5.) sve dok smeđa boja joda oslobođenog iz otopine ne postane manje intenzivna.

Dodati 10 ml otopine škroba (4.8.).

Nastaviti titriranje s otopinom natrijevog tiosulfata (4.5.) sve dok se ljubičasta boja skoro potpuno ne izgubi.

Dodati 20 ml otopine kalijevog tiocijanata (4.7.) i nastaviti titriranje sve dok ljubičastoplava boja potpuno ne nestane.

Zabilježiti volumen korištene otopine tiosulfata.

7. **Izražavanje rezultata**

1 ml standardne otopine natrijevog tiosulfata (4.5.) odgovara 2 mg Cu.

Postotak bakra u gnojivu izražava se:

$$\text{Cu (\%)} = X \frac{V}{a \times M \times 5}$$

Gdje je

X volumen, u ml, korištene otopine natrijevog tiosulfata;

V volumen, u ml, ekstraktne otopine dobivene u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.;

a volumen, u ml, alikvotnog dijela;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka s kojim se postupalo u skladu s metodom 10.1. i 10.2.

Metoda 10.8.

Određivanje željeza u ekstraktima gnojiva atomskom apsorpcijskom spektrometrijom

1. **Opseg**

Ova metoda opisuje postupak određivanja željeza u ekstraktima gnojiva.

2. **Područje primjene**

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 10.1. i 10.2., čija deklaracija ukupnog željeza i/ili željeza topljivog u vodi se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. **Načelo**

Nakon odgovarajućeg tretmana i razređivanja ekstrakata, udio željeza određuje se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

4. **Reagensi**

4.1. *Razrijeđena hidrokloridna kiselina, oko 6 mol/l:*

Vidjeti metodu 10.4. (4.1.).

4.2. *Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline, oko 0,5 mol/l:*

Vidjeti metodu 10.4. (4.2.).

- 4.3. Otopina vodikovog peroksida (30 % H_2O_2 , $d_{20} = 1,11$ g/ml), bez mikro-hranjivih tvari
- 4.4. Otopine lantanove soli (10 g La po litri)
Vidjeti metodu 10.4. (4.3.).
- 4.5. Kalibracijska otopina željeza
- 4.5.1. Osnovna otopina željeza (1 000 $\mu\text{g/ml}$)
U čaši od 500 ml izvagati, do točnosti 0,1 mg, 1 g željezne žice, dodati 200 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.), i 15 ml otopine vodikovog peroksida (4.3.). Zagrijavati na grijaćoj ploči sve dok se željezo potpuno ne rastopi. Kad se ohladi, količinski premjestiti u odmjernu tikvicu od 1 000 ml. Dopuniti vodom do oznake i dobro promiješati.
- 4.5.2. Radna otopina željeza (100 $\mu\text{g/ml}$)
Staviti 20 ml osnovne otopine (4.5.1.) u odmjernu tikvicu od 200 ml. Dopuniti do oznake s 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.
5. **Oprema**
Atomski apsorpcijski spektrometar: vidjeti metodu 10.4. (5). Instrument mora biti opremljen izvorom zračenja karakterističnog za željezo (248,3 nm).
6. **Pripremanje otopine za analizu**
- 6.1. Otopina ekstrakta željeza
Vidjeti metodu 10.1. i/ili 10.2. i, ako je potrebno, 10.3.
- 6.2. Pripremanje ispitne otopine
Vidjeti metodu 9.4. (6.2.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli.
7. **Postupak**
- 7.1. Pripremanje slijepa otopine
Vidjeti metodu 10.4. (7.1.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli korištene u 6.2.
- 7.2. Pripremanje kalibracijskih otopina
Vidjeti metodu 10.4. (7.2.).

Za optimalni raspon određivanja od 0 do 10 $\mu\text{g/ml}$ željeza, u niz odmjernih tikvica od 100 ml staviti redom 0, 2, 4, 6, 8 i 10 ml radne otopine (4.5.2.). Ako je potrebno, podesiti koncentraciju otopine hidrokloridne kiseline što je moguće bliže onoj ispitne otopine. Dodati 10 ml otopine lantanove soli korištene u 6.2. Povećati volumen s 0,5 mol/l otopinom hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati. Ove otopine sadrže 0, 2, 4, 6, 8 i 10 $\mu\text{g/ml}$ željeza.
- 7.3. Određivanje
Vidjeti metodu 10.4. (7.3.). Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 248,3 nm.
8. **Izražavanje rezultata**
Vidjeti metodu 10.4. (8).

Postotak željeza u gnojivu prikazuje se kao:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D]/(M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 10.3.:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4)$$

Gdje je

Fe količina željeza izražena kao postotak gnojiva;

X_s koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u ispitnoj otopini (6.2.);

X_b koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u otopini slijepe probe (7.1.);

V volumen, u ml, ekstrakta dobivenog u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D: ako su (a_1), (a_2), (a_3),..., (a_i) ili (a) alikvotni dijelovi, a (v_1), (v_2), (v_3),..., (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja 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 10.9.

Određivanje mangana u ekstraktima gnojiva titriranjem

1. Opseg

Ova metoda opisuje postupak određivanja mangana u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 10.1. i 10.2., čija deklaracija mangana se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. Načelo

Ako su ioni klorida prisutni u ekstraktu, oni se odstranjuju vrenjem ekstrakta sumpornom kiselinom. Mangan oksidira s natrijevim bizmutatom u dušično kiselinom mediju. Stvoreni permanganat reducira se viškom željezovog sulfata. Ovaj višak titrira se otopinom kalijeveg 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

Pažljivo pomiješati 1 volumen koncentrirane sumporne kiseline (4.1.) s 1 volumenom vode.

4.3. Dušična kiselina, 6 mol/l

Pomiješati 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

Pomiješati 1 volumen 6 mol/l dušične kiseline s 19 volumena vode.

4.5. Natrijev bizmutat (NaBiO_3), (85 %).

4.6. Dijatomejska zemlja

4.7. Ortofosforna kiselina, 15 mol/l (H_3PO_4 , $d_{20} = 1,71 \text{ g/ml}$)

4.8. Otopina željeznog sulfata, 0,15 mol/l

Rastopiti 41,6 g željeznog sulfata heptahidrata ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) u odmjerne tikvici od 1 litre.

Dodati 25 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.1.) i 25 ml fosforne kiseline (4.7.). Doliti do 1 000 ml. Promiješati.

- 4.9. Otopina kalijevog permanganata, 0,020 mol/l
Izvagati 3,160 g kalijevog permanganata (KMnO_4) do točnosti 0,1 mg. Rastopiti i povećati volumen vodom do 1 000 ml.

- 4.10. Otopina srebrnog nitrata, 0,1 mol/l
Rastopiti 1,7 g srebrnog nitrata (AgNO_3) u vodi i povećati volumen do 100 ml.

5. Oprema

- 5.1. Filter lončić P 16/ISO 4 793, poroznost 4, kapacitet 50 ml, postavljen na tikvicu za filtriranje od 500 ml.
5.2. Magnetska miješalica

6. Pripremanje otopine za analizu

- 6.1. Otopina manganovog ekstrakta
Vidjeti metode 10.1. i 10.2. Ako nije poznato jesu li prisutni ioni klorida, provesti ispitivanje na otopini s jednom kapi otopine srebrnog nitrata (4.10.).
6.2. U odsutnosti iona klorida, staviti alikvot ekstrakta koji sadrži 10 do 20 mg mangana u visoku čašu od 400 ml. Dovedi do volumena od otprilike 25 ml isparavanjem ili dodavanjem vode. Dodati 2 ml koncentrirane sumporne kiseline (4.1.).
6.3. Ako su prisutni kloridni ioni, nužno ih je odstraniti na sljedeći način

Staviti alikvot ekstrakta koji sadrži 10 do 20 mg mangana u visoku čašu od 400 ml. Dodati 5 ml 9 mol/l sumporne kiseline (4.2.). U digestoru, dovesti do vrenja na grijaćoj ploči i pustiti da vrije dok se ne oslobodi obilni bijeli dim. Nastaviti dok volumen ne bude smanjen na otprilike 2 ml (tanki film sirupaste tekućine na dnu čaše). Pustiti da se ohladi na sobnoj temperaturi.

Pažljivo dodati 25 ml vode i još jednom ispitati prisutnost klorida s jednom kapi otopine srebrnog nitrata (4.10.). Ako još uvijek ima klorida, ponoviti postupak nakon dodavanja 5 ml 9 mol/l sumporne kiseline (4.2.).

7. Postupak

Dodati 25 ml 6 mol/l dušične kiseline (4.3.) i 2,5 g natrijevog bizmutata (4.5.) u čašu od 400 ml koja sadrži ispitnu otopinu. Snažno miješati tri minute na magnetskoj miješalici (5.2.).

Dodati 50 ml 0,3 mol/l dušične kiseline (4.4.) i ponovno promiješati. Filtrirati u vakuumu kroz filter lončić (5.1.), čije dno je pokriveno dijatomejskom zemljom (4.6.). Oprati lončić nekoliko puta s 0,3 mol/l dušične kiseline (4.4.) dok se ne dobije bezbojni filtrat.

Premjestiti filtrat i otopinu za pranje u čašu od 500 ml. Promiješati i dodati 25 ml 0,15 mol/l otopine željezovog sulfata (4.8.). Ako nakon dodavanja željezovog sulfata filtrat požuti, dodati 3 ml 15 mol/l ortofosforne kiseline (4.7.).

Koristeći biretu, titrirati višak željeznog sulfata s 0,02 mol/l otopine kalijevog permanganata (4.9.) dok mješavina ne postane ružičasta, a boja ostane stabilna jednu minutu. Provesti slijepu probu u istim uvjetima, preskačući jedino ispitni uzorak.

Napomena

Oksidirana otopina ne smije doći u kontakt s gumom.

8. Izražavanje rezultata

1 ml 0,02 mol/l otopine kalijevog permanganata odgovara 1,099 mg mangana (Mn).

Postotak mangana u gnojivu prikazuje se kao:

$$\text{Mn (\%)} \text{ gdje } = (x_b - x_s) \times 0,1099 \times \frac{V}{a \times M}$$

Gdje je

X_b volumen, u ml, permanganata korištenog u otopini slijepe probe;

X_s volumen, u ml, permanganata korištenog u ispitnom uzorku;

V volumen, u ml, otopine ekstrakta dobivenog u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.;

a volumen, u ml, alikvotnog dijela uzetog iz ekstrakta;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka.

Metoda 10.10.

Određivanje molibdena u ekstraktima gnojiva gravimetrijskom metodom s 8-hidroksikinolinom

1. Opseg

Ova metoda opisuje postupak određivanja molibdena u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 10.1. i 10.2., čija deklaracija molibdena se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. Načelo

Razina molibdena određuje se taloženjem kao molibdenil oksinat u posebnim uvjetima.

4. Reagensi

4.1. Otopina sumporne kiseline, otprilike 1 mol/l

Pažljivo izliti 55 ml sumporne kiseline (H_2SO_4 , $d_{20} = 1,84$ g/ml) u odmjernu tikvicu od 1 litre, koja sadrži 800 ml vode. Promiješati. Nakon hlađenja, doliti do jedne litre. Promiješati.

4.2. Razrijeđena otopina amonijaka (1:3)

Pomiješati 1 volumen koncentrirane otopine amonijaka (NH_4OH , $d_{20} = 0,9$ g/ml) s 3 volumena vode.

4.3. Razrijeđena otopina octene kiseline (1:3)

Pomiješati 1 volumen koncentrirane octene kiseline (99,7 % CH_3COOH , $d_{20} = 1,049$ g/ml) s 3 volumena vode.

4.4. Otopina dinatrijeve soli etilen diamin tetra octene kiseline (EDTA)

Rastopiti 5 g Na_2EDTA u vodi u odmjernoj tikvici od 100 ml. Doliti do oznake i promiješati.

4.5. Pufer otopina

U odmjernoj tikvici od 100 ml, rastopiti 15 ml koncentrirane octene kiseline u 30 g amonijevog acetata u vodi. Doliti do 100 ml.

4.6. Otopina 7-hidroksikinolina (oksina)

U odmjernoj tikvici od 100 ml, rastopiti 3 g 8-hidroksikinolina u 5 ml koncentrirane octene kiseline. Dodati 80 ml vode. Dodati otopinu amonijaka (4.2.), kap po kap, dok se otopina ne zamagli te onda dodati octenu kiselinu (4.3.) dok otopina ponovno ne postane bistra.

Dopuniti vodom do 100 ml.

5. Oprema

5.1. Filter lončić P 16/ISO 4 793, poroznost 4, kapacitet 30 ml

- 5.2. pH-metar sa staklenom elektrodom
- 5.3. Sušionik na 130 do 135 °C
6. **Pripremanje otopine za analizu**
- 6.1. Pripremanje otopine molibdena. Vidjeti metodu 10.1. i metodu 10.2.
7. **Postupak**
- 7.1. *Pripremanje ispitne otopine*
- Staviti alikvotni dio koji sadrži 25 do 100 mg Mo u čašu od 250 ml. Povećati volumen vodom do 50 ml.
- Podesiti otopinu na pH = 5 dodavajući otopinu sumporne kiseline (4.1.), kap po kap. Dodati 15 ml otopine EDTA (4.4.), a onda 5 ml pufer otopine (4.5.). Povećati volumen vodom do otprilike 80 ml.
- 7.2. *Dobivanje i pranje taloga*
- Dobivanje taloga
- Lagano zagrijati otopinu. Neprestano miješajući, dodavati otopinu oksina (4.6.). Nastaviti s taloženjem sve dok se ostatak više ne bude primjećivao. Dodati daljnji reagens sve dok otopina ne postane lagano žuta. Obično je dovoljna količina od 20 ml. Nastaviti lagano zagrijavati talog dvije do tri minute.
- Filtriranje i pranje
- Filtrirati kroz filter lončić (5.1.). Isprati nekoliko puta s 20 ml vruće vode. Voda za čišćenje treba postepeno postajati bezbojna, naznačujući da oksin više nije prisutan.
- 7.3. *Vaganje taloga*
- Sušiti talog na 130 do 135 °C do konstantne mase (najmanje jedan sat).
- Pustiti da se ohladi u eksikatoru, a onda izvagati.
8. **Izražavanje 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 prikazuje se kao:

$$\text{Mo (\%)} = X \times 0,02305 \times \frac{V \times D}{a \times M}$$

Gdje je

X masa, u mg, taloga molibdenil oksinata;

V volumen, u ml, ekstraktne otopine dobivene u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.;

a volumen, u ml, alikvota uzetog iz posljednjeg razrjeđivanja;

D faktor razrjeđivanja alikvota;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka.

Metoda 10.11.

Određivanje cinka u ekstraktima gnojiva pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije

1. Opseg

Ova metoda opisuje postupak određivanja cinka u ekstraktima gnojiva.

2. Područje primjene

Ovaj postupak primjenjuje se na analizirane uzorke gnojiva, ekstrahiranih metodama 10.1. i 10.2., čija deklaracija cinka se zahtijeva Prilogom I. E ovoj Uredbi.

3. Načelo

Nakon odgovarajućeg tretmana i razređivanja ekstrakata, udio cinka određuje se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije.

4. Reagensi**4.1. Razrijeđena hidrokloridna kiselina, oko 6 mol/l:**

Vidjeti metodu 10.4. (4.1.).

4.2. Razrijeđena otopina hidrokloridne kiseline, oko 0,5 mol/l:

Vidjeti metodu 10.4. (4.2.).

4.3. Otopine lantanove soli (10 g La po litri)

Vidjeti metodu 10.4. (4.3.).

4.4. Kalibracijske otopine cinka**4.4.1. Osnovna otopina cinka (1 000 µg/ml)**

U odmjernoj tikvici od 1 000 ml rastopiti 1 g cinkovog praha ili pahuljica do 0,1 mg u 25 ml 6 mol/l hidrokloridne kiseline (4.1.). Kad je potpuno rastopljeno, povećati volumen vodom i dobro promiješati.

4.4.2. Radna otopina cinka (100 µg/ml)

Razrijediti 20 ml osnovne otopine (4.4.1.) u 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.), u odmjernoj tikvici od 200 ml. Dopuniti do oznake s 0,5 mol/l hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.

5. Oprema

Atomski apsorpcijski spektrometar.

Vidjeti metodu 10.4. (5). Instrument mora biti opremljen izvorom zračenja karakterističnog za cink (213,8 nm), a spektrometar mora dozvoljavati da se načini pozadinska korekcija.

6. Pripremanje otopine za analizu**6.1. Otopina ekstrakta cinka**

Vidjeti metodu 10.1. i/ili 10.2.

6.2. Pripremanje ispitne otopine

Vidjeti metodu 10.4. (6.2.). Ispitna otopina mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli (4.3.).

7. Postupak**7.1. Pripremanje otopine slijepe probe**

Vidjeti metodu 10.4. (7.1.). Otopina slijepe probe mora sadržavati 10 % (v/v) otopine lantanove soli korištene u 6.2.

7.2. Pripremanje kalibracijskih otopina

Vidjeti metodu 10.4. (7.2.). Za optimalni raspon određivanja 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 otopine hidrokloridne kiseline što je moguće bliže onoj ispitne otopine. Dodati svakoj boci 10 ml otopine lantanove soli korištene u 6.2. Dopuniti volumen na 100 ml s 0,5 mol/l otopine hidrokloridne kiseline (4.2.) i dobro promiješati.

Ove otopine sadrže 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 i 5 µg/ml cinka.

7.3. Određivanje

Vidjeti metodu 10.4. (7.3.). Pripremiti spektrometar (5) za mjerenje na valnoj duljini od 213,8 nm.

8. Izražavanje rezultata

Vidjeti metodu 10.4. (8).

Postotak cinka u gnojivu prikazuje se kao:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4)$$

Ako se koristi metoda 10.3.:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4)$$

Gdje je

Zn količina cinka izražena kao postotak gnojiva;

x_s koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u ispitnoj otopini;

x_b koncentracija ($\mu\text{g/ml}$) u otopini slijepe probe;

V volumen, u ml, otopine ekstrakta dobivene u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.;

D faktor koji odgovara razrjeđivanju provedenom u 6.2.;

M masa, u gramima, ispitnog uzorka uzetog u skladu s metodom 10.1. ili 10.2.

Izračunavanje faktora razrjeđivanja D:

ako su (a_1), (a_2), (a_3),..., (a_i) ili (a) alikvotni obroci, a (v_1), (v_2), (v_3),..., (v_i) i (100) volumeni u ml koji odgovaraju svojem razrjeđivanju, faktor razrjeđivanja D bit će jednak:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$$

PRILOG V.

A. POPIS DOKUMENATA O KOJIMA SE TREBA POSAVJETOVATI S PROIZVOĐAČIMA ILI NJHOVIM PREDSTAVNICIMA KAKO BI SE SASTAVILA TEHNIČKA DATOTEKA ZA NOVI TIP GNOJIVA KOJI ĆE SE PRIDODATI PRILOGU I. OVOJ UREDBI

1. Vodič za sastavljanje tehničke datoteke pomoću koje bi se određena gnojiva označila kao „EZ gnojivo”.
Službeni list Europskih zajednica, C 138 od 20.5.1994., str. 4.
2. Direktiva Komisije 91/155/EEZ od 5. ožujka 1991. kojom se utvrđuju i predviđaju podrobna rješenja za sustav posebnih informacija koje se odnose na opasne preparate u provedbi članka 10. Direktive 88/379/EEZ.
Službeni list Europskih zajednica, L 76/35, od 22.3.1991., str. 35.
3. Direktiva Komisije 93/112/EZ od 10. prosinca 1993. kojom se izmjenjuje Direktiva Komisije 91/155/EEZ kojom se utvrđuju i predviđaju podrobna rješenja za sustav posebnih informacija koje se odnose na opasne preparate u provedbi članka 10. Direktive 88/379/EEZ.
Službeni list Europskih zajednica, L 314, od 16.12.1993., str. 38.

B. NORME OVLAŠĆIVANJA KOJE SE ODNOSI NA LABORATORIJE NADLEŽNE ZA PRUŽANJE NEOPHODNE USLUGE PROVJERAVANJA SUKLADNOSTI EZ GNOJIVA SA ZAHTJEVIMA OVE UREDBE I NJEZINIH PRILOGA

1. Norma koja se primjenjuje na razini laboratorija:
EN ISO/IEC 17025, Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija.
 2. Norma koja se primjenjuje na razini tijela za ovlašćivanje:
EN 45003, Sustavi ovlašćivanja ispitnih laboratorija i laboratorija za umjeravanje, opći zahtjevi za rad i priznavanje.
-