

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

Министар пољопривреде, шумарства и водопривреде доноси

ПРАВИЛНИК

о методама испитивања средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта

"Службени гласник РС", број 84 од 20. септембра 2017.

Члан 1.

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

Члан 2.

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

1) испитивање хемијских и физичких особина и биолошке хранљиве вредности средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта ради уписа у Регистар средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта (у даљем тексту: Регистар);

2) лабораторијско испитивање узорака средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта у поступку инспекцијске контроле ради провере хемијских и физичких особина.

Члан 3.

Испитивањем хемијских и физичких особина и биолошке хранљиве вредности средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта ради уписа у Регистар утврђује се усклађеност средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта у погледу разврставања и припадности одређеној врсти, односно типу средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта у складу са прописом којим се уређује разврставање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта.

Испитивање хемијских и физичких особина средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта врши се лабораторијски на репрезентативном узорку, а испитивање њихове биолошке хранљиве вредности у оквиру огледа на репрезентативном узорку.

Утврђивање усклађености средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта из става 1. овог члана, као и њиховог квалитета у поступку инспекцијске контроле врши се у складу са методама датим у Прилогу 1 – Методе испитивања неорганских ђубрива и неорганских оплемењивача земљишта и Прилогу 2 – Методе испитивања микробиолошких ђубрива, који су одшампани уз овај правилник и чине његов саставни део.

Хемијске и физичке особине средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта за које нису утврђене методе испитивања из става 3. овог члана испитују се применом других валидираних и међународно признатих метода, као и метода предложених од стране произвођача средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта (у даљем тексту: произвођач).

Члан 4.

Биолошком хранљивом вредношћу средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта испитује се утицај хранљивих елемената и њихове прикладности за практичну примену у односу на земљиште и биљке, као и могуће штетно деловање на људе и животну средину.

Члан 5.

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

1) општим подацима из захтева за упис у Регистар:

(1) назив и седиште дистрибутера, односно увозника,

(2) назив и седиште произвођача,

(3) трговачки назив средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта,

- (4) врста, тип и назив у оквиру типа (ако је применљиво),
- (5) назив и садржај хранљиве материје (облик и растворљивост),
- (6) облик формулације, боја и мирис,
- (7) гранулометријски састав, садржај влаге, запреминска маса и рН вредност (ако је применљиво),
- (8) примена (количина/концентрација примене, време примене, начин примене, ограничење у примени);

2) резултатима извршених испитивања:

(1) разврставање у одређену врсту и тип средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта у складу са прописом којим се уређује разврставање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта,

(2) утврђени садржај декларисаних хранљивих елемената (укупни садржај, растворљивост и њихови облици за неорганска ђубрива, укупна органска материја и C/N однос за органска ђубрива, садржај аминокиселина, екстракт хумуса за друга ђубрива и специјалне производе, титар одређеног корисног одабраног соја микроорганизама за микробиолошка ђубрива, рН вредност и сл.),

(3) облик формулације, боја и мирис, гранулометријски састав, садржај влаге, запреминска маса, рН вредност,

(4) утврђени садржај тешких метала код средстава за исхрану биља која садрже фосфорну компоненту, органских ђубрива и органско-неорганских ђубрива, као и код супстрата;

3) подацима о примени:

(1) биљне врсте и тип земљишта за које је намењено,

(2) количина и/или концентрација примене,

(3) време примене у односу на биљне врсте и тип земљишта,

(4) начин примене: фолијарно или преко земљишта (по целој површини, у траке, инкорпорацијом, заливањем и сл.),

(5) број третирања у току године,

(6) ограничење у примени;

4) методама испитивања;

5) подацима о хранљивој вредности:

(1) степен хранљиве вредности или проценат (%) повећања приноса (лисне масе) или побољшање квалитета земљишта;

б) закључку и предлогу:

(1) предлог за разврставање у одређену врсту и тип средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта,

(2) општа оцена о хемијским и физичким особинама и биолошкој хранљивој вредности средства за исхрану биља и оплемењивача земљишта,

(3) оцена о осталим карактеристикама,

(4) предлог за примену;

7) списку литературе (навести пуне референце које су коришћене у извештају).

Извештај о извршеном испитивању хемијских и физичких особина средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта, поред података из става 1. овог члана, обухвата и податак о декларисаној вредности, као и просечну вредност са назнаком одступања +/- из резултата аналитичких понављања.

Члан 6.

О извршеном лабораторијском испитивању узорака средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта у поступку инспекцијске контроле у складу са методама прописаним овим правилником, води се извештај са подацима из члана 5. тачка 1), тачка 2) подтач. (1) и (2) и тачка 7) овог правилника.

Ако се у поступку инспекцијске контроле врши испитивање и биолошке хранљиве вредности средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта извештај о извршеним испитивањима обухвата податке из члана 5. тачка 5) овог правилника.

Члан 7.

Даном ступања на снагу овог правилника престаје да важи Правилник о методама за испитивање средстава за исхрану биља и оплемењивача земљишта („Службени гласник РС”, број 71/10).

Члан 8.

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

Број 110-00-163/2017-09

У Београду, 8. септембра 2017. године

Министар,

Бранислав Недимовић, с.р.

Прилози

Прилог 1

МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА НЕОРГАНСКИХ ЂУБРИВА И НЕОРГАНСКИХ ОПЛЕМЕЊИВАЧА ЗЕМЉИШТА

1. ПРИПРЕМА УЗОРАКА ЗА ИСПИТИВАЊЕ

Метода бр. 1.1.

SRPS EN 1482-2, Минерална ђубрива и материје за калцификацију – Узимање узорака и припремање узорака – Део 2: Припремање узорака

2. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА АЗОТА

Метода бр. 2.1.

SRPS EN 15475, Ђубрива – Одређивање амонијачног азота

3. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА НИТРАТНОГ И АМОНИЈАЧНОГ АЗОТА

Метода бр. 3.1.

SRPS EN 15558, Минерална ђубрива – Одређивање нитратног и амонијачног азота према Улшу (Ulsch)

Метода бр. 3.2.

SRPS EN 15559, Минерална ђубрива – Одређивање нитратног и амонијачног азота према Арнду

Метода бр. 3.3.

SRPS EN 15476, Ђубрива – Одређивање нитратног и амонијачног азота према Деварди

4. ИСПИТИВАЊЕ УКУПНОГ АЗОТА

Метода бр. 4.1.

SRPS EN 15560, Минерална ђубрива – Одређивање укупног азота у калцијум-цијанамиду без нитрата

Метода бр. 4.2.

SRPS EN 15561, Минерална ђубрива – Одређивање укупног азота у калцијум-цијанамиду који садржи нитрате

Метода бр. 4.3.

SRPS EN 15478, Минерална ђубрива – Одређивање укупног азота у уреи

5. ОДРЕЂИВАЊЕ ЦИЈАНАМИДНОГ АЗОТА

Метода бр. 5.1.

SRPS EN 15562, Минерална ђубрива – Одређивање цијанамидног азота

6. ОДРЕЂИВАЊЕ БИУРЕТА У УРЕИ

Метода бр. 6.1.

SRPS EN 15479, Минерална ђубрива – Спектрофотометријско одређивање биурета у уреи

7. ИСПИТИВАЊЕ РАЗЛИЧИТИХ ОБЛИКА АЗОТА У ИСТОМ УЗОРКУ

Метода бр. 7.1.

SRPS EN 15604, Минерална ђубрива – Одређивање различитих облика азота у истом узорку који садржи нитратни, амонијачни, амидни и цијанамидни азот

Метода бр. 7.2.

SRPS EN 15750, Минерална ђубрива – Одређивање садржаја укупног азота у минералним ђубривима која садрже азот само као нитратни, амонијачни и амидни помоћу две различите методе

Метода бр. 7.3.

SRPS EN 15705, Минерална ђубрива – Одређивање кондензата урее помоћу течне хроматографије високе перформансе (HPLC) – Изобутилидендиуреа и кротонилидендиуреа (метода А) и олигомери метилен-уреа (метода Б)

8. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА ФОСФОРА

8.1. ЕКСТРАКЦИЈА

Метода бр. 8.1.1.

SRPS EN 15956, Минерална ђубрива – Екстракција фосфора растворљивог у минералним киселинама

Метода бр. 8.1.2.

SRPS EN 15919, Минерална ђубрива – Екстракција фосфора растворљивог у 2% мрављој киселини

Метода бр. 8.1.3.

SRPS EN 15920, Минерална ђубрива – Екстракција фосфора растворљивог у 2% лимунској киселини

Метода бр. 8.1.4.

SRPS EN 15957, Минерална ђубрива – Екстракција фосфора растворљивог у неутралном амонијум-цитрату

8.2. ЕКСТРАКЦИЈА АЛКАЛНИМ АМОНИЈУМ-ЦИТРАТОМ

Метода бр. 8.2.1.

SRPS EN 15921, Минерална ђубрива – Екстракција растворљивог фосфора по Петерману на 65 °C

Метода бр. 8.2.2.

SRPS EN 15922, Минерална ђубрива – Екстракција растворљивог фосфора по Петерману на собној температури

Метода бр. 8.2.3.

SRPS EN 15923, Минерална ђубрива – Екстракција фосфора растворљивог у алкалном амонијум-цитрату по Џулију

8.3. ЕКСТРАКЦИЈА ВОДОРАСТВОРЉИВОГ ФОСФОРА

Метода бр. 8.3.1.

SRPS EN 15958, Минерална ђубрива – Екстракција водорастворљивог фосфора

8.4. ОДРЕЂИВАЊЕ ЕКСТРАХОВАНОГ ФОСФОРА

Метода бр. 8.4.1.

SRPS EN 15959, Минерална ђубрива – Одређивање екстрахованог фосфора

9. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА КАЛИЈУМА

Метода бр. 9.1.

SRPS EN 15477, Минерална ђубрива – Одређивање садржаја калијума растворљивог у води

10. ИСПИТИВАЊЕ ВЛАГЕ

Метода бр. 10.1.

SRPS EN 12049, Чврста минерална ђубрива и материје за калцификацију – Одређивање садржаја влаге – Гравиметријска метода сушењем под смањеним притиском

Метода бр. 10.2.

SRPS EN 13466-1, Минерална ђубрива – Одређивање садржаја воде (методе по Карлу Фишеру) – Део 1: Метанол као средство за екстракцију

Метода бр. 10.3.

SRPS EN 13466-2, Минерална ђубрива – Одређивање садржаја воде (методе по Карлу Фишеру) – Део 2: 2-пропанол као средство за екстракцију

11. УГЉЕН ДИОКСИД

Метода бр. 11.1.

SRPS EN 14397-1, Минерална ђубрива и материје за калцификацију – Одређивање угљен-диоксида – Део 1: Метода за чврста минерална ђубрива

12. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА ХЛОРА

Метода бр. 12.1.

SRPS EN 16195, Ђубрива – Одређивање хлорида у одсуству органског материјала

13. ИСПИТИВАЊЕ ФИНОЋЕ МЛЕВЕЊА

Метода бр. 13.1.

SRPS EN 15928, Минерална ђубрива – Одређивање финоће млевења (суви поступак)

Метода бр. 13.2.

SRPS EN 15924, Минерална ђубрива – Одређивање финоће млевења природних меких фосфата

14. ИСПИТИВАЊЕ САДРЖАЈА СЕКУНДАРНИХ ХРАНЉИВИХ ЕЛЕМЕНАТА

Метода бр. 14.1.

SRPS EN 15960, Минерална ђубрива – Екстракција укупног калцијума, укупног магнезијума, укупног натријума и укупног сумпора у облику сулфата

Метода бр. 14.2.

SRPS EN 15925, Минерална ђубрива – Екстракција укупног сумпора присутног у различитим облицима

Метода бр. 14.3.

SRPS EN 15961, Минерална ђубрива – Екстракција водорастворљивих калцијума, магнезијума, натријума и сумпора у облику сулфата

Метода бр. 14.4.

SRPS EN 15926, Минерална ђубрива – Екстракција водорастворљивог сумпора присутног у различитим облицима

Метода бр. 14.5.

SRPS EN 16032, Минерална ђубрива – Екстракција и одређивање елементарног сумпора

Метода бр. 14.6.

SRPS EN 16196, Ђубрива – Манганометријско одређивање екстрахованог калцијума након таложења у облику оксалата

Метода бр. 14.7.

SRPS EN 16197, Ђубрива – Одређивање магнезијума атомском апсорпционом спектрометријом

Метода бр. 14.8.

SRPS EN 16198, Ђубрива – Комплексометријско одређивање магнезијума

Метода бр. 14.9.

SRPS EN 15749, Минерална ђубрива – Одређивање садржаја сулфата помоћу три различите методе

Метода бр. 14.10.

SRPS EN 16199, Ђубрива – Одређивање екстрахованог натријума пламеном емисионом спектрометријом

Метода бр. 14.11.

SRPS EN 15909, Минерална ђубрива – Одређивање калцијума и формиата у калцијум-фолијарним минералним ђубривима

15. ИСПИТИВАЊЕ МИКРОЕЛЕМЕНАТА ЧИЈИ ЈЕ САДРЖАЈ МАЊИ ОД 10% ИЛИ ЈЕДНАК 10%

Метода бр. 15.1.

Екстракција укупних микроелемената

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за екстракцију следећих микроелемената: укупан бор, укупан кобалт, укупан бакар, укупно гвожђе, укупан манган, укупан молибдени и укупан цинк. Циљ је извести минималан број екстракција, користећи исти екстракт, када год је то могуће, да би се одредио укупан ниво сваког наведеног микроелемента.

Ова метода се примењује на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више), и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани садржај мањи или једнак 10%.

2) Принцип испитивања: Растварање у кључалој, разблаженој хлороводоничној киселини.

Напомена: Екстракција је емпиријска и не мора бити квантитативна зависно од производа или других састојака ђубрива. У случају одређених магнезијум оксида екстракована количина може бити знатно мања него укупна количина магнезијума коју производ садржи. Одговорност је произвођача ђубрива да осигура да декларисани садржај заиста и одговара екстракованој количини под условима који одговарају методи.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажена хлороводонична киселина, око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на једну запремину воде;

3.2. концентровани амонијачни раствор (NH_4OH , $d_{20} = 0,9$ g/ml).

4) Лабораторијска опрема: Неопходна је електрична грејна плоча са варијабилном температурном контролом.

Напомена: Када се одређује садржај бора једног екстракта, не користити боросиликатно стакло. Пошто метода укључује процес кључања пожељан је тефлон или силикат. Испрати стаклени суд темељно уколико је опран детерџентима који садрже борате.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1.1. SRPS EN 1482-2, Минерална ђубрива и материје за калцификацију – Узимање узорака и припремање узорака – Део 2: Припремање узорака.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Са прецизношћу од 1 mg измерити 2 до 10 g узорка ђубрива, у зависности од декларисаног садржаја микроелемента. Узорак ставити у чашу од 250 ml.

Следећа табела се користи да се добију коначни раствори који ће, после одговарајућег разблаживања, бити унутар мерног опсега за сваку методу.

Декларисани садржај микроелемента у ђубриву (%)	< 0,01	0,01 – < 5	≥ 5–10
Маса узорка за испитивање (g)	10	5	2
Маса микроелемента у узорку (mg)	1	0,5–250	100–200
Запремина екстракта V(ml)	250	500	500
Концентрација микроелемента у екстракту (mg/l)	4	1–500	200–400

6.2. Припрема раствора: Ако је потребно, узорак навлажити са мало воде, додати пажљиво у малим количинама 10 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1.) по граму ђубрива, а затим додати око 50 ml воде. Покрити суд сахатним стаклом и промућкати. Довести до кључања на врелој плочи и оставити да кључа 30 минута. Оставити да се охлади, повремено мешајући. Квантитативно пренети у суд од 250 или 500 ml (видети табелу). Допунити водом до запремине и темељно промућкати. Филтерирати кроз сув филтер у сув суд. Одбацити први филтрат. Екстракт мора бити савршено бистар. Препоручује се да одређивање буде изведено одмах по добијању бистрог филтрата, у супротном суд затворити.

Напомена: За екстракте у којима се одређује садржај бора подесити рН између 4 и 6 са концентрованим амонијачним раствором (3.2.).

7) Одређивање

Одређивање сваког микроелемента треба извести у аликвотним деловима како је приказано у методи за сваки микроелемент посебно.

Ако је потребно, одстранити органске хелатне или комплексне супстанце из аликвотног дела екстракта користећи Методу бр. 15.3. У случају одређивања атомском апсорционом спектрометријом, такво одстрањивање може бити непотребно.

Метода бр. 15.2.

Екстракција водорастворљивих микроелемената

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за екстракцију водорастворљивих облика следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Циљ је извести минималан број екстракција, користећи исти екстракт, када год је то могуће, да би се одредио укупан ниво сваког наведеног микроелемента.

Ова метода се примењује на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више), и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани садржај мањи или једнак 10%.

2) Принцип испитивања: Микроелементи се екстракују мућкањем ђубрива у води на 20 °C (± 2 °C).

Напомена: Екстракција је емпиријска и може, али и не мора бити квантитативна.

3) Реагенси: За испитивање неопходан је разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 6 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са једном запремином воде.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. ротациона мућкалица (35–40 обртаја у минути);

4.2. рН-метар.

Напомена: Када се одређује садржај бора у екстракту не користити боросиликатно стакло. Пошто метода укључује процес кључања пожељан је тефлон или силикат. Испрати стаклени суд темељно уколико је опран детерџентима који садрже борате.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1.1. SRPS EN 1482-2, Минерална ђубрива и материје за калцификацију – Узимање узорка и припремање узорка – Део 2: Припремање узорка.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Са прецизношћу од 1 mg измерити 2 до 10 g узорка ђубрива, у зависности

од декларисаног садржаја микроелемента. Узорак ставити у чашу од 250 ml.

Следећа табела се користи да се добију коначни раствори који ће, после одговарајућег разблаживања, бити унутар мерног опсега за сваку методу.

Декларисани садржај микроелемента у ђубриву (%)	< 0,01	0,01 – < 5	≥ 5–10
Маса узорка за испитивање (g)	10	5	2
Маса микроелемента у узорку (mg)	1	0,5–250	100–200
Запремина екстракта V(ml)	250	500	500
Концентрација микроелемента у екстракту (mg/l)	4	1–500	200–400

6.2. Припрема раствора: Додати око 200 ml воде у суд од 250 ml или 400 ml воде у суд од 500 ml. Суд добро зачепити. Снажно промућкати руком како би се растворио узорак, затим ставити суд на ротациону мућкалицу и мућкати 30 минута. Допунити водом до запремине суда и добро промућкати.

6.3. Припрема раствора за испитивање: Филтрирати одмах у чист, сув суд. Зачепити суд. Одређивање извести одмах након филтрирања.

Напомена: Уколико филтрат постане постепено мутан, у суду запремине V_e урадити нову екстракцију пратећи тачке 6.1. и 6.2. Филтрирати у градуисани суд запремине W који је предходно осушен и у кога је стављено 5 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1). Зауставити филтрацију тачно у моменту достизања калибрационе ознаке. Добро промућкати.

Под овим условима вредност V приликом изражавања резултата је: $V = V_e \times W / (W - 5)$.

Разблажења приликом изражавања резултата зависе од вредности V .

7) Одређивање

Одређивање сваког микроелемента треба извести у аликвотним деловима како је приказано у методи за сваки посебан микроелемент. Ако је потребно, одстранити органске хелатне или комплексне супстанце из аликвотног дела екстракта користећи Методу бр. 15.3. У случају одређивања атомском апсорционом спектрометријом, такво одстрањивање може бити непотребно.

Метода бр. 15.3.

Уклањање органских компоненти из екстракта ђубрива

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за уклањање органских једињења из екстракта ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 15.1. и Методи бр. 15.2, односно на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више), и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микро елемент, ако је декларисани укупни или водорастворљиви садржај микроелемената мањи или једнак 10%.

Напомена: Присуство малих количина органске материје обично не утиче на одређивање помоћу атомске апсорпционе спектрометрије.

2) Принцип испитивања: Органска једињења се у аликвотном делу екстракта оксидују водоник-пероксидом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на 20 запремина воде;

3.2. раствор водоник-пероксида (30% H₂O₂, $d_{20} = 1,11$ g/ml), без микроелемената.

4) Лабораторијска опрема: Неопходна је електрична грејна плоча са варијабилном температурном контролом.

5) Поступак

Узети 25 ml раствора екстракта добијеног Методом бр. 15.1. или 15.2. и ставити у чашу од 100 ml. У случају Методе бр. 15.2. додати 5 ml разблаженог раствора хлороводоничне киселине (3.1.). Затим додати 5

ml раствора водоник-пероксида (3.2.). Прекрити сахатним стаклом. Дозволити да дође до оксидације на собној температури око један сат, затим постепено довести до кључања које се одвија пола сата. Када се раствор охлади, ако је то потребно, додати додатних 5 ml водоник-пероксида. Затим оставити да кључа како би се отклонио сувишан водоник-пероксид. Охладити, квантитативно пренети у суд од 50 ml и допунити до запремине. Филтрирати уколико постоји потреба.

Треба обратити пажњу приликом узимања аликвота и рачунања процента микроелемената у производу.

Метода бр. 15.4.

Одређивање микроелемената у екстракту ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом (општи поступак)

1) Примена методе

Овом методом прописан је општи поступак за испитивање садржаја одређених микроелемената у екстракту ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи 15.1. или 15.2., односно на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више), и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани укупни или водорастворљиви садржај микроелемената мањи или једнак 10%.

Адаптације овог поступка за различите микроелементе су детаљно приказане у методама прописаним посебно за сваки микроелемент.

Напомена: Присуство малих количина органске материје обично не утиче на одређивање помоћу атомске апсорпционе спектрометрије.

2) Принцип испитивања

Након третирања екстракта, када је то потребно умањити или елиминисати ометајуће хемијске супстанце, екстракт се разблажује тако да његова концентрација буде у оптималном опсегу спектрометра на таласној дужини погодной за одређивање микроелемента.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1.) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($LaCl_3 \times 7H_2O$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$La(NO_3)_3 \times 6H_2O$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$La_2(SO_4)_3 \times 9H_2O$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати.;

3.4. калибрациони раствори, за чију припрему видети методе одређивања за сваки микроелемент.

4) Лабораторијска опрема

Неопходан је атомски апсорпциони спектрометар опремљен са изворима који емитују зрачење карактеристично за микроелементе који се одређују.

Аналитичар мора пратити инструкције произвођача и бити упознат са опремом. Опрема мора бити подложна корекцијама да би се користила када је то потребно (Co и Zn). Гасови који се користе су ваздух и ацетилен.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора екстракта микроелемената који се одређују: видети Методу бр. 15.1. и/или Методу бр. 15.2, а ако је потребно и Методу бр. 15.3.

5.2. Третирање раствора за испитивање: Разблажити аликвотни део екстракта добијеног Методом бр. 15.1., Методом 15.2. или Методом бр. 15.3. водом или/и хлороводоничном киселином (3.1. или 3.2.), тако да се у коначном раствору за мерење добије концентрација испитиваног микроелемента која одговара коришћеном калибрационом опсегу (6.2) и концентрација хлороводоничне киселине од најмање 0,5 mol/l, али не више од 2,5 mol/l. Ова операција може захтевати један или више сукцесивних разблажења.

Узети аликвотни део коначног раствора добијеног разблаживањем екстракта, нека (а) буде запремина у ml и сипати у суд од 100 ml. Када се одређује Co, Fe, Mn или садржај Zn додати 10 ml раствора лантан соли (3.3). Допунити са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати. Ово је коначни раствор за мерење. Нека D буде фактор разблажења.

б) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Припремити слепу пробу понављањем целог поступка од екстракционе фазе, изостављајући само узорак за испитивање.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Од радног калибрационог раствора припремљеног коришћењем методе дате за појединачне микроелементе, припремити у судовима од 100 ml серије од најмање 5 калибрационих раствора растуће концентрације унутар оптимума мерног опсега спектрометра. Уколико је потребно прилагодити концентрацију хлороводоничне киселине како би се што више приближила оној разблаженог тест раствора (5.2). За одређивање Co, Fe, Mn или Zn, додати 10 ml истог раствора лантан соли (3.3) која је коришћена у тачки 5.2. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

6.3. Одређивање: Припремити спектрометар (4) за одређивање и прилагодити таласној дужини датој у методи за појединачне микроелементе.

Усисати три пута, сукцесивно калибрационе растворе (6.2.), растворе за испитивање (5.2.) и слепу пробу (6.1), бележећи сваки резултат и испирати инструменат дестилованом водом између сваког усисавања.

Израдити калибрациону криву, уцртавајући просечно читавање спектрометра за сваки калибрациони раствор (6.2.) дуж ординате и одговарајуће концентрације микроелемента, изражене у $\mu\text{g/ml}$, дуж апсцисе. Из ове криве одредити концентрације релевантних микроелемената у раствору за испитивање, x_s (5.2.) и у слепој проби x_b (6.1.), изражавајући ове концентрације у $\mu\text{g/ml}$. Нацртати калибрациону криву.

7) Изражавање резултата

Процент микроелемената (E) у ђубриву је једнак:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4),$$

а ако је коришћена Метода бр. 15.3:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4),$$

где је :

E – количина одређених микроелемената, изражених као проценат ђубрива;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), у $\mu\text{g/ml}$;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у $\mu\text{g/ml}$;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 15.1. или Методе бр. 15.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 15.1. или Методом бр. 15.2., у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3),...(v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 15.5.

Одређивање бора у екстрактима ђубрива спектрометријски са azometinom-H

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање бора у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 15.1. или 15.2., односно на ђубрива са микроелементом бором и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент бор, а у којима је садржај бора декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

У раствору azometin-Н јони бора формирају жути комплекс, чија је концентрација одређена молекуларном апсорпционом спектрометријом на 410 nm. Ометајући јони су маскирани са EDTA.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. EDTA пуфер раствор, који се припрема на следећи начин: у суд од 500 ml који садржи 300 ml воде додати 75 g амонијум-ацетата ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$), 10 g динатријум соли етилен ди аминокетонске киселине (Na_2EDTA), 40 ml аминокетонске киселине (CH_3COOH , $d_{20} = 1,05 \text{ g/ml}$). Допунити водом до запремине и добро промућкати. рН раствора проверити стакленом електродом и мора бити $4,8 \pm 0,1$;

3.2. раствор azometin-Н, који се припрема на следећи начин: у суд од 200 ml ставити 10 ml пуфер раствора (3.1.), 400 mg azometina-Н ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NNaO}_8\text{S}_2$) и 2 g аскорбинске киселине ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Допунити до запремине и добро промућкати. Не припремати велике количине овог реагенса јер је стабилан само пар дана;

3.3. калибрациони раствори бора:

3.3.1. стандардни раствор бора ($100 \mu\text{g/ml B}$), који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 0,5719 g борне киселине (H_3BO_3), измерене са тачношћу 0,1 mg, у води. Допунити до запремине суда са водом и добро промућкати. Пренети у пластичну боцу и чувати у фрижидеру;

3.3.2. радни раствор бора ($10 \mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: ставити 50 g стандардног раствора бора (3.3.1.) у суд од 500 ml. Допунити водом до запремине суда и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема

Неопходан је спектрометар подешен за молекуларну апсорпцију са киветама оптичког пута 10 mm и подешене таласне дужине од 410 nm.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора бора: видети Методу бр. 15.1. и/или Методу бр. 15.2., а ако је одговарајуће и Методу бр. 15.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Разблажити аликвотни део екстракта (5.1) да би се добила концентрација бора као у 6.2. Могу бити потребна два сукцесивна разблажења. Нека D буде фактор разблажења.

5.3. Припрема корекционог раствора: Ако је раствор за испитивање (5.2.) обојен, припремити одговарајући корекциони раствор, стављајући у пластични суд 5 ml раствора за испитивање (5.2.), 5 ml EDTA пуфер раствора (3.1.) и 5 ml воде и добро промућкати.

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Припремити слепу пробу понављањем целог поступка од екстракционе фазе, изостављајући само узорак за испитивање.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Пренети 0, 5, 10, 15, 20 и 25 ml радног калибрационог раствора (3.3.2.) у серију судова од 100 ml. Допунити до 100 ml са водом и добро промућкати. Ови раствори садрже између 0 и $2,5 \mu\text{g/ml}$ бора.

6.3. Развијање боје: Пренети 5 ml калибрационих раствора (6.2.), раствора за испитивање и слепих проба у серију пластичних судова. Додати 5 ml EDTA пуферског раствора (3.1.). Додати раствор azometin-Н (4.2.). Добро промућкати и оставити да се боја развија у мраку 2,5 до три сата.

6.4. Одређивање: Измерити апсорбанцу раствора добијених у тачки 6.3. и, ако је потребно корекционе растворе (5.3.), према води на таласној дужини 410 nm. Испрати кивете водом пре сваког новог читавања.

7) Изражавање резултата

Нацртати калибрациону криву концентрација калибрационих раствора (6.2.) дуж апцисе, а добијене апсорбанце на спектрометру (6.4.) дуж ординате.

Очитати са калибрационе криве концентрацију бора у слепој проби (6.1.), концентрацију бора у раствору за испитивање (5.2.) и, ако је раствор за испитивање обојен, тачну концентрацију раствора за

испитивање. Да би израчунали овај последњи, одузети од апсорбанце корекционог раствора (5.3.) апсорбанцу раствора за испитивање (5.2.) и одредити тачну концентрацију раствора за испитивање. Забележити концентрацију раствора за испитивање (5.2.) са или без корекције као $X(x_s)$ и слепе пробе (x_b).

Процент бора (B) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$B (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 104),$$

а ако је коришћена Метода бр. 15.3:

$$B (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 104),$$

где је:

B – количина бора изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у $\mu\text{g/ml}$;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у $\mu\text{g/ml}$;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 15.1. или Методи бр. 15.2., у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 15.1. или Методом бр. 15.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D : Ако су (a_1) и (a_2) узастопни аликвотни делови и (v_1) и (v_2) запремине које одговарају њиховим разблажењима тада је фактор разблажења дат као:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2)$$

Метода бр. 15.6.

Одређивање кобалта у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање кобалта у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 15.1. и Методи бр. 15.2, односно на ђубрива са микроелементом кобалтом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент кобалт, а у којима је садржај кобалта декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања: Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај кобалта се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати.;

3.4. калибрациони раствори кобалта:

3.4.1. стандардни раствор кобалта (1000 µg/ml), који се припрема на следећи начин: у чашу од 250 ml измерити 1 g кобалта (Co) са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и грејати до потпуног растварања кобалта. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.4.2. радни раствор кобалта (100 µg/ml), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 10 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 100 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема

Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 15.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за кобалт (240,7 nm). Спектрометар мора имати могућност корекције.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора кобалта: Видети Методу бр. 15.1. и/или Методу бр. 15.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 15.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 15.4. (5.2.). Раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантанове соли (3.3.).

б) Поступак

6.1. Припрема следеће пробе: Видети Методу бр. 15.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантанове соли коришћеног у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 15.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0–5 µg/ml кобалта, отпипетирати 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0 µg/ml Co, 0,5 µg/ml Co, 1 µg/ml Co, 2 µg/ml Co, 3 µg/ml Co, 4 µg/ml Co и 5 µg/ml Co.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 15.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 240,7 nm.

7) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 15.4. (7.).

Процент кобалта (Co) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Co (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4),$$

а ако је коришћена Метода бр. 15.3:

$$\text{Co (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4),$$

где је:

Co – количина кобалта изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација следеће пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 15.1. или Методе бр. 15.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 15.1. или Методом бр. 15.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3),...(v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 15.7.

Одређивање бакра у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање бакра у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 15.1. и Методи бр. 15.2, односно на ђубрива са микроелементом бакром и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент бакар, а у којима је садржај бакра декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај бакра се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) са 20 запремина воде;

3.3. раствор водоник-пероксида (30% H₂O₂, $d_{20} = 1,11$ g/ml), без микроелемената;

3.4. калибрациони раствори бакра:

3.4.1. стандардни раствор бакра (1000 µg/ml), који се припрема на следећи начин: у чашу од 250 ml измерити 1 g бакра (Cu) са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и 5 ml раствора водоник-пероксид (3.3.) и грејати до потпуног растварања бакра. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.4.2. радни раствор бакра (100 µg/ml), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) *Лабораторијска опрема:* Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 15.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за бакар (324,8 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора бакра: Видети Методу бр. 15.1. и/или Методу бр. 15.2., а ако је одговарајуће и Методу бр. 15.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 15.4. (5.2.).

6) Поступак

6.1. Припрема следеће пробе: Видети Методу бр. 15.4. (6.1.).

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 15.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0-5 µg/ml бакра, отпепирати 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 µg/ml бакра.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 15.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 324,8 nm.

7) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 15.4. (7.).

Процент бакра (Cu) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$Cu (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D]/(M \times 10^4),$$

а ако је коришћена Метода бр. 15.3:

$$Cu (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4),$$

где је:

Co – количина бакра изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација следеће пробе (6.1.), у $\mu\text{g/ml}$;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 15.1. или Методи бр. 15.2., у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2.;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 15.1. или Методом бр. 15.2, у грамима.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1) , (a_2) , $(a_3)\dots(a_i)$ и (a) аликвотни делови и (v_1) , (v_2) , $(v_3)\dots(v_i)$ и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 15.8.

Одређивање гвожђа у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање гвожђа у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 15.1. и Методи бр. 15.2, односно на ђубрива са микроелементом гвожђем и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент гвожђа, а у којима је садржај гвожђа декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) *Принцип испитивања*: Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај гвожђа се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствор водоник-пероксида (30% H_2O_2 , $d_{20} = 1,11 \text{ g/ml}$), без микроелемената;

3.4. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.4.1. или са лантан-оксидам раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.4.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати;

3.5. калибрациони раствори гвожђа:

3.5.1. стандардни раствор гвожђа (1000 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: у чашу од 500 ml измерити 1 g гвоздене жице са тачношћу 0,1 mg, додати 200 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и 15 ml раствора водоник-пероксид (3.3.) и грејати до потпуног растварања гвожђа. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.5.2. радни раствор гвожђа (100 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) *Лабораторијска опрема*: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 15.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за гвожђе (248,3 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора гвожђа: Видети Методу бр. 15.1. и/или Методу бр. 15.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 15.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 15.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

б) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Видети Методу бр. 15.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 15.4. (6.2). За оптимални опсег одређивања од 0-10 µg/ml гвожђа, отпепирати 0 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml и 10 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промешкати. Ови раствори садрже 0 µg/ml Fe, 2 µg/ml Fe, 4 µg/ml Fe, 6 µg/ml Fe, 8 µg/ml Fe и 10 µg/ml Fe.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 15.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 248,3 nm.

7) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 15.4. (7.).

Процент гвожђа (Fe) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4),$$

а ако је коришћена Метода бр. 15.3:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4),$$

где је:

Fe – количина гвожђа изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 15.1. или Методи бр. 15.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 15.1. или Методом бр. 15.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3),...(v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 15.9.

Одређивање мангана у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање мангана у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 15.1. и Методи бр. 15.2, односно на ђубрива са микроелементом манганом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент манган, а у којима је садржај мангана декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања: Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај мангана се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати;

3.4. калибрациони раствори мангана:

3.4.1. стандардни раствор мангана (1000 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: у чашу од 250 ml измерити 1 g мангана са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и грејати до потпуног растварања мангана. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.4.2. радни раствор мангана (100 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) *Лабораторијска опрема:* Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 15.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за манган (279,6 nm).

5) *Припрема раствора за испитивање*

5.1. Припрема раствора мангана: Видети Методу бр. 15.1. и/или Методу бр. 15.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 15.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 15.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

6) *Поступак*

6.1. Припрема следеће пробе: Видети Методу бр. 15.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 15.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0–5 $\mu\text{g/ml}$ мангана, одпипетирати 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0 $\mu\text{g/ml}$ Mn, 0,5 $\mu\text{g/ml}$ Mn, 1 $\mu\text{g/ml}$ Mn, 2 $\mu\text{g/ml}$ Mn, 3 $\mu\text{g/ml}$ Mn, 4 $\mu\text{g/ml}$ Mn и 5 $\mu\text{g/ml}$ Mn.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 15.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 279,6 nm.

7) *Изражавање резултата*

Видети Методу бр. 15.4. (7.).

Процент мангана (Mn) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Mn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D]/M \times 10^4,$$

а ако је коришћена Метода бр. 15.3:

$$\text{Mn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D]/M \times 10^4,$$

где је:

Mn – количина мангана изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у $\mu\text{g/ml}$;

x_b – концентрација следеће пробе (6.1.), у $\mu\text{g/ml}$;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 15.1. или Методе бр. 15.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 15.1. или Методом бр. 15.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1) , (a_2) , (a_3) ... (a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1) , (v_2) , (v_3) ,... (v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 15.10.

Одређивање молибдена у екстрактима ђубрива спектрометријски помоћу комплекса са амонијум-тиоцијанатом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање молибдена у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 15.1. и Методи бр. 15.2, односно на ђубрива са микроелементом молибденом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент молибден, а у којима је садржај молибдена декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Молибден (V) формира комплекс $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ у алкалној средини са SCN-јонима. Комплекс је екстрахован n-butyl acetatom. Ометајући јони, као што је случај са Fe-јонима, заостају у воденој фази. Жуто-наранџаста боја се одређује молекуларно апсорпционом спектрометријом на 470 nm.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. раствор бакра (70 mg/l) у 1,5 mol/l хлороводоничној киселини, који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 275 mg бакар-сулфата пентахидрата ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), измерених са тачношћу 0,1 mg, са 250 ml раствора 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Допунити водом до запремине суда и добро промућкати;

3.3. раствор аскорбинске киселине (50 g/l): који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 50 g аскорбинске киселине ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) водом. Допунити до запремине суда, добро промућкати и чувати у фрижидеру;

3.4. n-butyl acetat;

3.5. раствор амонијум-тиоцијаната (NH_4SCN) 0,2 mol/l, који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 15,224 g амонијум-тиоцијаната у води. Допунити до запремине суда, добро промућкати и чувати у тамној боци;

3.6. раствор калај-хлорида ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) (50 g/l) у 2 mol/l хлороводоничној киселини: овај раствор мора бити савршено бистар и припремљен непосредно пре употребе. Мора бити коришћен веома чист калај-хлорид јер у супротном раствор неће бити бистар. Да би се припремило 100 ml раствора, растворити 5 g калај-хлорида у 35 ml 6 mol/l раствора хлороводоничне киселине (3.1.). Додати 10 ml раствора бакра (3.2). Допунити до запремине суда и добро промућкати;

3.7. калибрациони раствори молибдена:

3.7.1. стандардни раствор молибдена (500 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: у суд од 1000 ml растворити 0,920 g амонијум молибдата тетрахидрата $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}]$, измерених са тачношћу 0,1 mg, у 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Допунити водом до запремине суда и добро промућкати;

3.7.2. средњи раствор молибдена (25 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 25 ml стандардног раствора (3.7.1.) у суд од 500 ml. Допунити до запремине са 6 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.1.) и добро промућкати;

3.7.3. радни раствор молибдена (2,5 $\mu\text{g/ml}$), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 10 ml средњег раствора (3.7.2.) у суд од 100 ml. Допунити до запремине са 6 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.1.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. спектрометар подешен за молекуларну апсорпцију са киветама од 20 mm оптичког пута и таласне дужине 470 nm;

4.2. левкови за одвајање од 200 или 250 ml.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Екстракт раствора молибдена: Видети Методу бр. 15.1. и/или Методу бр. 15.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 15.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Разблажити аликвотни део екстракта (5.1.) са 6 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.1.) да се добије одговарајућа концентрација молибдена. Фактор разблажења је D. Узети аликвотни део (a) из раствора екстракта који садржи 1 до 12 µg молибдена и ставити је у левак за одвајање (4.2.). Допунити до 50 ml са 6 раствором хлороводоничне киселине (3.1.).

б) Поступак

6.1. Припрема следеће пробе: Припрема се изводи понављањем целог поступка од екстракционе фазе, изузимајући једино узорак за испитивање.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Припремити низ од најмање 6 калибрационих раствора растуће концентрације који одговарају оптималном опсегу спектрометра. За интервал 0–12,5 µg молибдена, одпипетирати 0 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml и 5 ml радног раствора (3.7.3.) у левак за одвајање (4.2.). Допунити до 50 ml са 6 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.1.). Левкови садрже 0 µg Мо, 2,5 µg Мо, 5 µg Мо, 7,5 µg Мо, 10 µg Мо и 12,5 µg Мо.

6.3. Развијање и одвајање комплекса: У сваки левак за одвајање (5.2, 6.1. и 6.2.) додати следећим редом: 10 ml раствора бакра (3.2.), 20 ml раствора аскорбинске киселине (3.3.). Темељно измешати и сачекати два или три минута, затим додати: 10 ml n-butyl acetata (3.4.) користећи прецизну пипету и 20 ml раствора тиоцијаната (3.5.). Мућкати један минут да би се екстраковао комплекс у органској фази. Оставити да се исталожи. Након одвајања две фазе извући целу водену фазу и одбацити је, затим опрати органску фазу са 10 ml раствора калај-хлорида (3.6.). Мућкати један минут. Оставити да се исталожи и извући целу водену фазу. Сакупити органску фазу у кивету за испитивање која ће омогућити сакупљање капи воде у суспензију.

6.4. Одређивање: Измерити апсорбанце раствора добијених у тачки 6.3. на таласној дужини 470 nm користећи 0 µg/ml молибдена калибрационог раствора (6.2) као референтне вредности.

7) Изражавање резултата

Конструисати калибрациону криву распоређујући одговарајуће масе молибдена у калибрационим растворима (6.2.), изражене у µg дуж апсисе и одговарајућих вредности апсорбанце (6.4.) дате спектрометарским читавањем дуж ординате. Из ове криве одредити масу молибдена у раствору за испитивање (5.2.) и слепој проби (6.1.). Ове масе су обележене (x_s) и (x_b).

Процент молибдена (Мо) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Mo (\%)} = [(x_s - x_b) \times V/a \times D]/(M \times 10^4),$$

а ако је коришћена Метода бр. 15.3:

$$\text{Mo (\%)} = [(x_s - x_b) \times V/a \times 2D]/(M \times 10^4),$$

где је:

Мо – количина молибдена изражена у процентима;

a – запремина аликвота узетог из последњег разблаженог раствора (5.2.), у милилитрима;

x_s – маса молибдена у раствору за испитивање (5.2.), у µg/g;

x_b – маса молибдена у слепој проби (6.1.), у µg/g;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 15.1. или Методи бр. 15.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 15.1. или Методом бр. 15.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2) сукцесивне аликвотни делови и (v_1), (v_2) запремине које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак:

$$D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2)$$

Метода бр. 15.11.

Одређивање цинка у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање цинка у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 15.1. и Методи бр. 15.2, односно на ђубрива са микроелементом цинка и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент цинка, а у којима је садржај цинка декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај цинка се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($LaCl_3 \times 7H_2O$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$La(NO_3)_3 \times 6H_2O$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$La_2(SO_4)_3 \times 9H_2O$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати;

3.4. калибрациони раствори цинка:

3.4.1. стандардни раствор цинка (1000 μ g/ml), који се припрема на следећи начин: у чашу од 1000 ml растворити 1 g цинка у праху или плочицама са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Када се потпуно истопа, допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.4.2. радни раствор цинка (100 μ g/ml), који се припрема на следећи начин: разблажити 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) у суду од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 15.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за цинк (213, 8 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора цинка: Видети Методу бр. 15.1. и/или Методу бр. 15.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 15.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 15.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

6) Поступак

6.1. Припрема следеће пробе: Видети Методу бр. 15.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 15.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0-5 μ g/ml цинка, отпепирати 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија

оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 и 5 µg/ml цинка.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 15.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 213,8 nm.

7) *Изражавање резултата*

Видети Методу бр. 15.4. (7.).

Процент цинка (Zn) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D]/(M \times 10^4),$$

а ако је коришћена Метода бр. 15.3:

$$\text{Zn (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D]/(M \times 10^4),$$

где је:

Zn – количина цинка изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 15.1. или Методи бр. 15.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 15.1. или Методом бр. 15.2., у грамма.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3),...(v_i) и (100) запремине у мл које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

16. ИСПИТИВАЊЕ МИКРОЕЛЕМЕНАТА ЧИЈИ ЈЕ САДРЖАЈ ВЕЋИ ОД 10%

Метода бр. 16.1.

Екстракција укупних микроелемената

1) *Примена методе*

Овом методом прописан је поступак за екстракцију следећих микроелемената: укупан бор, укупан кобалт, укупан бакар, укупно гвожђе, укупан манган, укупан молибден и укупан цинк. Циљ је извести минималан број екстракција, користећи исти екстракт, када год је то могуће, да би се одредио укупан ниво сваког наведеног микроелемента.

Ова метода се примењује на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више), и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани садржај већи од 10%.

2) *Принцип испитивања*: Растварање у кључалој, разблаженој хлороводоничној киселини.

Напомена: Екстракција је емпиријска и не мора бити квантитативна зависно од производа или других састојака ђубрива. У случају одређених магнезијум оксида екстракована количина може бити знатно мања него укупна количина магнезијума коју производ садржи. Одговорност је произвођача ђубрива да осигура да декларисани садржај заиста и одговара екстракованој количини под условима који одговарају методи.

3) *Реагенси*

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажена хлороводонична киселина, око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на једну запремину воде;

3.2. концентровани амонијачни раствор (NH₄OH, $d_{20} = 0,9$ g/ml).

4) *Лабораторијска опрема*: Неопходна је електрична грејна плоча са варијабилном температурном контролом.

Напомена: Када се одређује садржај бора једног екстракта, не користити боросиликатно стакло. Пошто метода укључује процес кључања пожељан је тефлон или силикат. Испрати стаклени суд темељно уколико је опран детерџентима који садрже борате.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1.1. SRPS EN 1482-2, Минерална ђубрива и материје за калцификацију – Узимање узорака и припремање узорака – Део 2: Припремање узорака.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Са прецизношћу од 1 mg измерити 1 до 2 g узорка ђубрива, у зависности од декларисаног садржаја микроелемента. Узорак ставити у чашу од 250 ml.

Следећа табела се користи да се добију коначни раствори који ће, после одговарајућег разблаживања, бити унутар мерног опсега за сваку методу.

Декларисани садржај микроелемента у ђубриву (%)	>10 – < 25	≥ 25
Маса узорка за испитивање (g)	2	1
Маса микроелемента у узорку (mg)	> 200 – < 500	≥ 250
Запремина екстракта V(ml)	500	500
Концентрација микроелемента у екстракту (mg/l)	> 400 – < 1 000	≥ 500

6.2. Припрема раствора: Ако је потребно, узорак навлажити са мало воде, додати пажљиво у малим количинама 10 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1.) по граму ђубрива, а затим додати око 50 ml воде. Покрити суд сахатним стаклом и промућкати. Довести до кључања на врелој плочи и оставити да кључа 30 минута. Оставити да се охлади, повремено мешајући. Квантитативно пренети у суд од 250 или 500 ml (видети табелу). Допунити водом до запремине и темељно промућкати. Филтерирати кроз сув филтер у сув суд. Одбацити први филтрат. Екстракт мора бити савршено бистар. Препоручује се да одређивање буде изведено одмах по добијању бистрог филтрата, у супротном суд затворити.

Напомена: За екстракте у којима се одређује садржај бора подесити рН између 4 и 6 са концентрованим амонијачним раствором (3.2.).

7) Одређивање

Одређивање сваког микроелемента треба извести у аликвотним деловима како је приказано у методи за сваки микроелемент посебно. Метода бр. 16.5, Метода бр. 16.6, Метода бр. 16.7, Метода бр. 16.9. и Метода бр. 16.10. се не користити за одређивање микроелемената присутних у хелатном или комплексном облику. У тим случајевима, пре одређивања мора се користити Метода бр. 16.3. У случају одређивања атомском апсорционом спектрометријом, такво одстрањивање може бити непотребно.

Метода бр. 16.2.

Екстракција водорастворљивих микроелемената

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за екстракцију водорастворљивих облика следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Циљ је извести минималан број екстракција, користећи исти екстракт, када год је то могуће, да би се одредио укупан ниво сваког наведеног микроелемента.

Ова метода се примењује на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више), и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микроелемент, ако је декларисани садржај већи од 10%.

2) Принцип испитивања: Микроелементи се екстракују мућкањем ђубрива у води на 20 °C (±2 °C).

Напомена: Екстракција је емпиријска и може, али и не мора бити квантитативна.

3) Реагенси

За испитивање неопходан је разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 6 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) са једном запремином воде.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је ротациона мућкалица (35–40 обртаја у минути)

Напомена: Када се одређује садржај бора у екстракту не користити боросиликатно стакло. Пошто метода

укључује процес кључања пожељан је тефлон или силикат. Испрати стаклени суд темељно уколико је опран детерџентима који садрже борате.

5) Припрема лабораторијског узорка: Видети Методу бр. 1.1. SRPS EN 1482-2, Минерална ђубрива и материје за калцификацију – Узимање узорака и припремање узорака – Део 2: Припремање узорака.

6) Поступак

6.1. Узорак за испитивање: Са прецизношћу од 1 мг измерити 1 до 2 г узорка ђубрива, у зависности од декларисаног садржаја микроелемента. Узорак ставити у чашу од 250 ml.

Следећа табела се користи да се добију коначни раствори који ће, после одговарајућег разблаживања, бити унутар мерног опсега за сваку методу.

Декларисани садржај микроелемента у ђубриву (%)	>10 – < 25	≥ 25
Маса узорка за испитивање (g)	2	1
Маса микроелемента у узорку (mg)	> 200 – < 500	≥ 250
Запремина екстракта V(ml)	500	500
Концентрација микроелемента у екстракту (mg/l)	> 400 – < 1 000	≥ 500

6.2. Припрема раствора: Додати око 400 ml воде. Добро зачепити суд. Снажно промућкати руком да би се узорак распршио, а затим га мућкати 30 минута на ротационом мешачу. Допунити водом до запремине суда и добро промућкати.

6.3. Припрема раствора за испитивање: Филтрирати одмах у чист, сув суд. Зачепити суд. Одређивање извести одмах након филтрирања.

Напомена: Уколико филтрат постане постепено мутан, у суду запремине V_e урадити нову екстракцију пратећи тачке 6.1. и 6.2. Филтрирати у градуисани суд запремине W који је предходно осушен и у кога је стављено 5 ml разблажене хлороводоничне киселине (3.1). Зауставити филтрацију тачно у моменту достизања калибрационе ознаке. Добро промућкати.

Под овим условима вредност V приликом изражавања резултата је: $V = V_e \times W / (W - 5)$.

Разблажења приликом изражавања резултата зависе од вредности V .

7) Одређивање

Одређивање сваког микроелемента треба извести у аликвотним деловима како је приказано у методи за сваки микроелемент посебно.

Метода бр. 16.5, Метода бр. 16.6, Метода бр. 16.7, Метода бр. 16.9 и Метода бр. 16.10. се не користити за одређивање микроелемената присутних у хелатном или комплексном облику. У тим случајевима, пре одређивања мора се користити Метода бр. 16.3.

У случају одређивања атомском апсорционом спектрометријом, такво одстрањивање може бити непотребно.

Метода бр. 16.3.

Уклањање органских једињења из екстраката ђубрива

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за уклањање органских једињења из екстраката ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2, односно на ђубрива са микроелементима (један или више) и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе (један или више), и то следећих микроелемената: бор, кобалт, бакар, гвожђе, манган, молибден и цинк. Примењује се за сваки микро елемент, ако је декларисани укупни или водорастворљиви садржај микроелемената већи од 10%.

Напомена: Присуство малих количина органске материје обично не утиче на одређивање помоћу атомске апсорционе спектрометрије.

2) Принцип испитивања: Органска једињења се у аликвотном делу екстракта оксидују водоник-пероксидом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на 20 запремина воде;

3.2. раствор водоник-пероксида (30% H₂O₂, $d_{20} = 1,11$ g/ml), без микроелемената.

4) *Лабораторијска опрема*: Неопходна је електрична грејна плоча са варијабилном температурном контролом.

5) *Поступак*

Узети 25 ml раствора екстракта добијеног Методом бр. 15.1. или 15.2. и ставити у чашу од 100 ml. У случају Методе бр. 15.2. додати 5 ml разблаженог раствора хлороводоничне киселине (3.1.). Затим додати 5 ml раствора водоник-пероксида (3.2.). Прекрити сахатним стаклом. Дозволити да дође до оксидације на собној температури око један сат, затим постепено довести до кључања које се одвија пола сата. Када се раствор охлади, ако је то потребно, додати додатних 5 ml водоник-пероксида. Затим оставити да кључа како би се отклонио сувишан водоник-пероксид. Охладити, квантитативно пренети у суд од 50 ml и допунити до запремине. Филтрирати уколико постоји потреба.

Треба обратити пажњу приликом узимања аликвота и рачунања процента микроелемената у производу.

Метода бр. 16.4.

Одређивање микроелемената у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом (општи поступак)

1) *Примена методе*

Овом методом прописан је општи поступак за испитивање садржаја гвожђа и цинка у екстракту ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2, односно на ђубрива са микроелементима гвожђем и цинком и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементе гвожђе и цинк. Примењује се ако је декларисани укупни или водорастворљиви садржај гвожђа и цинка већи од 10%.

Адаптације овог поступка за различите микроелементе су детаљно приказане у методама прописаним посебно за сваки микроелемент.

Напомена: Присуство малих количина органске материје обично не утиче на одређивање помоћу атомске апсорпционе спектрометрије.

2) *Принцип испитивања*

Након третирања екстракта, када је то потребно умањити или елиминисати ометајуће хемијске супстанце, екстракт се разблажује тако да његова концентрација буде у оптималном опсегу спектрометра на таласној дужини погодной за одређивање микроелемента.

3) *Реагенси*

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20}=1,18$ g/ml) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), за одређивање гвожђа (Fe) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1.) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La₂O₃) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида (LaCl₃ x 7H₂O) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [La(NO₃)₃ x 6H₂O] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [La₂(SO₄)₃ x 9H₂O] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати;

3.4. калибрациони раствори, за чију припрему видети методе одређивања за сваки микроелемент.

4) Лабораторијска опрема

Неопходан је атомски апсорпциони спектрометар опремљен са изворима који емитују зрачење карактеристично за микроелементе који се одређују. Аналитичар мора да прати инструкције произвођача и мора бити упознат са уређајем. Уређај мора бити подложен адаптацијама да би се користио када је то потребно (на пример за Zn). Гасови који се користе су ваздух и ацетилен.

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора екстракта микроелемената који се одређују: видети Методу бр. 16.1. и/или Методу бр. 16.2, а ако је потребно и Методу бр. 16.3.

5.2. Третирање раствора за испитивање: Разблажити аликвотни део екстракта добијеног Методом бр. 16.1, Методом бр. 16.2. или Методом бр. 16.3. водом или/и хлороводоничном киселином (3.1. или 3.2.), тако да се у коначном раствору за мерење добије концентрација испитиваног микроелемента која одговара коришћеном калибрационом опсегу (6.2) и концентрација хлороводоничне киселине од најмање 0,5 mol/l, али не више од 2,5 mol/l. Ова операција може захтевати један или више сукцесивних разблажења.

Узети аликвотни део коначног раствора добијеног разблаживањем екстракта, нека (а) буде запремина у ml и сипати у суд од 100 ml. Додати 10 ml раствора лантан соли (3.3). Допунити са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати. Ово је коначни раствор за мерење. Нека D буде фактор разблажења.

6) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Припремити слепу пробу понављањем целог поступка од екстракционе фазе, изостављајући само узорак за испитивање.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Од радног калибрационог раствора припремљеног коришћењем методе дате за појединачне микроелементе, припремити у судовима од 100 ml серије од најмање 5 калибрационих раствора растуће концентрације унутар оптимума мерног опсега спектрометра. Уколико је потребно прилагодити концентрацију хлороводоничне киселине како би се што више приближила оној разблаженог тест раствора (5.2). За одређивање Fe или Zn, додати 10 ml истог раствора лантан соли (3.3) која је коришћена у тачки 5.2. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

6.3. Одређивање: Припремити спектрометар (4) за одређивање и прилагодити таласној дужини датог у методи за појединачне микроелементе.

Усисати три пута, сукцесивно калибрационе растворе (6.2.), растворе за испитивање (5.2.) и слепу пробу (6.1), бележећи сваки резултат и испирати инструменат дестилованом водом између сваког усисавања.

Урадити калибрациону криву, уцртавајући просечно читавање спектрометра за сваки калибрациони раствор (6.2.) дуж ординате и одговарајуће концентрације микроелемента, изражене у $\mu\text{g/ml}$, дуж апсцисе. Из ове криве одредити концентрације релевантних микроелемената у раствору за испитивање, x_s (5.2.) и у слепој проби x_b (6.1.), изражавајући ове концентрације у $\mu\text{g/ml}$. Нацртати калибрациону криву.

7) Изражавање резултата

Процент микроелемената (E) у ђубриву је једнак:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4),$$

а ако је коришћена Метода бр. 16.3:

$$E (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4),$$

где је :

E – количина одређених микроелемената, изражених као проценат ђубрива;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), у $\mu\text{g/ml}$;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у $\mu\text{g/ml}$;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 15.1. или Методе бр. 15.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 15.1. или Методом бр. 15.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су $(a_1), (a_2), (a_3) \dots (a_i)$ и (a) аликвотни делови и $(v_1), (v_2), (v_3), \dots (v_i)$ и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 16.5.

Одређивање бора у екстрактима ђубрива ацидиметријском титрацијом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање бора у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2., односно на ђубрива са микроелементом бором и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент бор, а у којима је садржај бора декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Манитолбор комплекс је формиран следећом реакцијом бора са манитолом $C_6H_8(OH)_6 + H_3BO_3 \cdot C_6H_{15}O_8B + H_2O$. Комплекс се титрира са раствором натријум-хидроксида до рН 6,3.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. раствор индикатора метил-црвеног, који се припрема на следећи начин: растворити 0,1 грам метил-црвеног ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) у 50 ml 95% етанола (у нормални суд од 100 ml). Допунити до 100 ml водом и добро промућкати;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) са 20 запремина воде;

3.3. раствор натријум-хидроксида (NaOH), око 0,5 mol/l, који мора бити без присуства угљен диоксида, а припрема се на следећи начин: растворити 20 г натријум-хидроксида у пелетираном облику у нормалном суду од 1 литра који садржи 800 ml кључале воде. Када се раствор охлади допунити до 1000 ml кључалом водом и добро промућкати;

3.4. стандардни раствор натријум-хидроксида (NaOH), око 0,025 mol/l, који мора бити без присуства угљен диоксида, а припрема се на следећи начин: разблажити 0,5 mol/l раствор натријум-хидроксида (3.3.) 20 пута са кључалом водом и добро промућкати. Вредност раствора изражава се као бор (B) (као у тачки 8.);

3.5. калибрациони раствор бора (100 μ g/ml B), који се припрема на следећи начин: у суду од 1000 ml растворити 0,5719 г борне киселине (H_3BO_3), измерене са тачношћу 0,1 mg, у води. Допунити до запремине суда са водом и добро промућкати. Пренети у пластичну боцу и чувати у фрижидеру;

3.6. натријум-хлорид (NaCl).

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. рН-метар са стакленом електродом;

4.2. магнетна мешалица;

4.3. чаша од 400 ml са тефлонским штапићем.

5) Припрема раствора за испитивање: видети Методу бр. 16.1. и/или Методу бр. 16.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 16.3.

б) Поступак испитивања

У чашу од 400 ml (4.3.) одпипетирати аликвотни део (a) екстракта (5.1.) који садржи 2–4 mg B. Додати 150 ml воде. Додати неколико капи раствора индикатора метил црвеног (3.1.). У случају екстракције по Методи бр. 16.2. Закиселити раствор додатком раствора хлороводоничне киселине 0,5 mol/l (3.2.) до промене боје раствора индикатора, затим додати још 0,5 ml раствора хлороводоничне киселине 0,5 mol/l (3.2.). Након додавања 3 г натријум-хлорида (3.7.) довести до кључања како би се отклонио угљен-диоксид. Оставити да се охлади. Ставити чашу на магнетну мешалицу (4.2.) и убацити предходно калибрисане електроде рН-метра (4.1). Подесити рН на тачно 6,3, прво са 0,5 mol/l раствором натријум-хидроксида (3.3.), затим са 0,025 mol/l стандардним раствором натријум-хидроксида (3.4.). Додати 20 г D-manitola (3.6.), потпуно растворити и добро промућкати. Титрирати са 0,025 mol/l стандардним раствором натријум-хидроксида (3.4.) до рН 6,3 (стабилног најмање један минут). Нека X_1 буде захтевана запремина.

7) Слепа проба

Припремити раствор следеће пробе понављањем целог поступка од фазе припреме раствора, изузимајући само ђубриво. Нека X_0 буде захтевана запремина.

8) Раствор NaOH (3.4.) изражен као вредност бора (B)

У чашу од 400 ml одпипетирати 20 ml (2,0 mg B) калибрационог раствора (3.5.) и додати неколико капи индикатора метил црвеног (3.1.). Додати 3 g натријум-хлорида (3.7.) и раствор хлороводоничне киселине (3.2.) до тачке промене боје раствора индикатора (3.1.). Допунити запремину до око 150 ml и постепено загревати до кључања да би се елиминисао угљен-диоксид. Оставити да се охлади. Ставити чашу на магнетну мешалицу (4.2.) и увести предходно калибрисане електроде рН-метра (4.1.). Подесити рН на тачно 6,3, прво са 0,5 mol/l раствором натријум-хидроксида (4.3.), а затим са 0,025 mol/l стандардним раствором натријум-хидроксида (3.4.). Додати 20 g D-manitola (3.6.), потпуно растворити и добро промућкати. Титрирати са 0,025 mol/l раствором натријум-хидроксида (3.3.) до рН 6,3 (стабилног најмање један минут). Нека V_1 буде захтевана запремина.

Припремити слепоу пробу на исти начин, замењујући калибрациони раствор са 20 ml воде. Нека V_0 буде захтевана запремина.

Вредност бора (F), у mg/ml стандардног раствора натријум-хидроксида (3.4.) је:

$$F \text{ (у mg/ml)} = 2/(V_1 - V_0).$$

1 ml тачно 0,025 mol/l раствора натријум-хидроксида одговара количини од 0,27025 mg B.

9) Изражавање резултата

Процент бора (B) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$B \text{ (\%)} = [(X_1 - X_0) \times F \times V] / 10 \times a \times M,$$

где је:

B – количина бора изражена у процентима;

X_1 – запремина 0,025 mol/l раствора натријум-хидроксида (3.4.), потребног за раствор за испитивање, у милилитрима;

X_0 – запремина 0,025 mol/l раствора натријум-хидроксида (3.4.), потребног за слепоу пробу, у милилитрима;

F – садржај бора (B) у 0,025 mol/l раствора натријум-хидроксида (3.4.), у mg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 16.1. или Методе бр. 16.2, у милилитрима;

a – запремина аликвота (6.1.) узета из екстракта раствора (5.1.), у милилитрима;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 16.1. или Методом бр. 16.2, у грамама.

Метода бр. 16.6.

Одређивање кобалта у екстракту ђубрива гравиметријском методом са 1-nitroso-2-naftolom

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање кобалта у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2, односно на ђубрива са микроелементом кобалтом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелементат кобалт, а у којима је садржај кобалта декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Кобалт III таложи се са 1-nitroso-2-naftolom дајући црвени талог $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Након што се кобалт присутан у екстракту доведе до кобалт III, таложи се у киселој средини раствором 1-nitroso-2-naftola. Након филтрације, талог се пере и суши до константне масе и потом мери као $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. раствор водоник-пероксида (H_2O_2 , $d_{20} = 1,1 \text{ g/ml}$) 30%;

3.2. раствор натријум хидроксида (NaOH), око 2 mol/l , који се припрема на следећи начин: растворити 8 г натријум-хидроксида у пелетама у 100 ml воде;

3.3. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l : једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.4. сирћетна киселина (99% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) ($d_{20} = 1,05 \text{ g/ml}$);

3.5. раствор сирћетне киселине (1:2), око 6 mol/l , који се припрема на следећи начин: помешати једну запремину сирћетне киселине (3.4.) са две запремине воде;

3.6. раствор 1-nitrozo-2-naftolom у 100 ml сирћетне киселине (3.4.). Додати 100 ml млаке воде. Добро промућкати. Одмах филтрирати. Добијени раствор мора бити одмах употребљен.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. лончић за филтрирање Р 16/ISO 4 793, порозност 4, капацитета 30 ml или 50 ml ;

4.2. сушница, подешена на температуру $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора кобалта: Видети Методу бр. 16.1. и/или Методу бр. 16.2.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Ставити аликвотни део екстракта који не садржи више од 20 mg кобалта у чашу од 400 ml . Ако је екстракт добијен методом 16.2. закиселити са пет капи хлороводоничне киселине (3.3.). Додати око 10 ml раствора водоник-пероксида (3.1.). Дозволити да оксидант делује у хладном стању петнаест минута, а затим допунити водом до око 100 ml . Покрити суд сахатним стаклом. Довести раствор до тачке кључања и оставити да кључа око десет минута. Охладити, начинити га алкалним додавањем раствора NaOH , кап по кап, док црни кобалт-хидроксид не почне да се таложи.

6) Поступак

Додати 10 ml сирћетне киселине (3.4.) и допунити раствор са водом до око 200 ml . Загревати до кључања. Користећи бирету додати 20 ml 1-nitrozo-2-naftola (3.6.), кап по кап, непрекидно мешајући. Завршити снажним мешањем како би дошло до коагулације талоба. Филтрирати кроз предходно измерен суд са филтером (4.1.) водећи рачуна да не дође до зачепљења, да током читавог филтрационог процеса течност буде изнад талоба. Опрати чашу са разблаженом сирћетном киселином (3.5.) како би се отклонио сав талог, опрати талог на филтеру разблаженом сирћетним киселином (3.5.), а затим три пута врелом водом. Осушити у сушници (4.2.) на температури $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) до постизања константне масе.

7) Изражавање резултата

$1 \text{ mg Co (C}_{10}\text{H}_6\text{ONO)}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ талоба одговара количини од $0,096381 \text{ mg Co}$.

Процент кобалта (Co) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Co (\%)} = X \times 0,0096381 \times [(V \times D)/(a \times M)],$$

где је:

X – маса талоба у милиграмима;

V – запремина екстракта раствора у милилитрима добијеног по Методи бр. 16.1. или Методи бр. 16.2;

a – запремина аликвота узете из последњег разблажења, у милилитрима;

D – фактор разблажења овог аликвота;

M – маса узорка за испитивање, у грамима.

Метода бр. 16.7.

Одређивање бакра у екстракту ђубрива титриметријском методом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање бакра у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2, односно на ђубрива са микроелементом бавром и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент бакар, а у којима је садржај бакра декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Бакарни јони се редукују у киселој средини са калијум јодидом: $2\text{Cu}^{++} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$. Јодид ослобођен на овај начин се титрира стандардним раствором натријум-тиосулфата у присуству скроба као индикатора у складу са једначином: $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. азотна киселина (HNO_3 , $d_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$);

3.2. уреа [$(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{O}$];

3.3. раствор амонијум-бифлуорида (NH_4HF_2) 10% m/v, који се чува у пластичној посуди;

3.4. раствор амонијум хидроксида (1 + 1), који се припрема на следећи начин: помешати једну запремину (NH_4OH , $d_{20} = 0,9 \text{ g/ml}$) са једном запремином воде;

3.5. стандардни раствор натријум тиосулфата, који се припрема на следећи начин: растворити 7,812 g натријум-тиосулфат пентахидрата ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$) са водом у суду од једног литра. Овај раствор мора бити припремљен тако да 1 ml = 2 mg Cu. Додати пар капи хлороформа ради стабилизације. Овај раствор мора бити чуван у стакленом суду, заштићен од директне светлости;

3.6. калијум јодид (KI);

3.7. раствор калијум-тиоцијаната (KSCN) (25% m/v) , који се чува у пластичној боци;

3.8. раствор скроба (око 0,5%), који се припрема на следећи начин: ставити 2,5 g скроба у чашу од 600 ml. Додати 500 ml воде. Довести до кључања мешајући. Охладити до собне температуре. Овај раствор има кратак рок чувања. Тај рок се може продужити додатком живиног јодида.

4) Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 16.1. и/или Методу бр. 16.2.

5) Поступак

5.1. Припрема раствора за титрацију: Ставити аликвотни део раствора који садржи најмање 20–40 mg Cu у ерленмајер од 500 ml. Кратким загревањем отклонити било какав вишак кисеоника. Допунити запремину до око 100 ml водом. Додати 5 ml азотне киселине (3.1.), довести до тачке кључања и оставити да кључа око пола минута. Склонити ерленмајер са апаратуре за загревање, додати 200 ml хладне воде, а ако је потребно охладити садржај суда до собне температуре. Постепено додати раствор амонијум-хидроксида (3.4.) док раствор не постане плав, затим додати 1 ml амонијум-хидроксида у вишку. Додати 50 ml раствора амонијум-бифлуорида (3.3.) и промућкати. Додати 10 g калијум-јодида (3.6.) и растворити.

5.2. Титрација раствора: Видети Методу бр. 15.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0-5 $\mu\text{g/ml}$ бакра, отпепирати 0, Ставити ерленмајер на магнетску мешалицу, убацити штапић у суд и подесити мешалицу на жељену брзину. Користећи бирету додати стандардни раствор натријум-тиосулфата (3.5.) док браон боја јода ослобођеног из раствора не постане мање интензивна. Додати 10 ml скробног раствора (3.8). Наставити титрацију са раствором натријум-тиосулфата (3.5.) док ружичаста боја скоро нестане. Додати 20 ml раствора калијум-тиоцијаната (3.7.) и наставити титрацију док натријум-љубичасто-плава боја потпуно не нестане. Забележити запремину утрошеног раствора тиосулфата.

6) Изражавање резултата

1 ml стандардног раствора натријум-тиосулфата (3.5.) одговара количини од 2 mg Cu.

Процент бакра (Cu) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Cu (\%)} = X \times [V/(a \times M \times 5)],$$

где је:

X – запремина утрошеног раствора натријум-тиосулфата, у милилитрима;

V – запремина екстракта раствора добијеног по Методи бр. 16.1. или Методи бр. 16.2., у милилитрима;

a – запремина аликвотног дела, у милилитрима;

M – маса узорка за испитивање складу по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2, у грамама.

Метода бр. 16.8.

Одређивање гвожђа у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање гвожђа у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2, односно на ђубрива са микроелементом гвожђем и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент гвожђа, а у којима је садржај гвожђа декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) *Принцип испитивања*: Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај гвожђа се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18$ g/ml) са 20 запремина воде;

3.3. раствор водоник-пероксида (30% H₂O₂, $d_{20} = 1,11$ g/ml), без микроелемената;

3.4. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.4.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La₂O₃) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.4.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида (LaCl₃ × 7H₂O) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [La(NO₃)₃ × 6H₂O] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [La₂(SO₄)₃ × 9H₂O] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати;

3.5. калибрациони раствори гвожђа:

3.5.1. стандардни раствор гвожђа (1000 µg/ml Fe), који се припрема на следећи начин: у чашу од 500 ml измерити 1 g гвоздене жице са тачношћу 0,1 mg, додати 200 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.) и 15 ml раствора водоник-пероксид (3.3.) и грејати до потпуног растварања гвожђа. Када се охлади, квантитативно пренети у суд од 1000 ml. Допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.5.2. радни раствор гвожђа (100 µg/ml Fe), који се припрема на следећи начин: одпипетирати 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у суд од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) *Лабораторијска опрема*: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 16.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за гвожђе (248,3 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. *Припрема раствора гвожђа*: Видети Методу бр. 16.1. и/или Методу бр. 16.2, а ако је одговарајуће и Методу бр. 16.3.

5.2. *Припрема раствора за испитивање*: Видети Методу бр. 16.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

6) Поступак

6.1. *Припрема следеће пробе*: Видети Методу бр. 16.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. *Припрема калибрационих раствора*: Видети Методу бр. 16.4. (6.2.). За оптимални опсег одређивања од 0-10 µg/ml гвожђа, отпипетирати 0 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml и 10 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли

коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0 µg/ml Fe, 2 µg/ml Fe, 4 µg/ml Fe, 6 µg/ml Fe, 8 µg/ml Fe и 10 µg/ml Fe.

6.3. *Одређивање*: Видети Методу бр. 16.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 248,3 nm.

7) *Изражавање резултата*

Видети Методу бр. 16.4. (7.).

Процент гвожђа (Fe) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4),$$

а ако је коришћена Метода бр. 16.3:

$$\text{Fe (\%)} = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4),$$

где је:

Fe – количина гвожђа изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), са или без корекције, у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 16.1. или Методе бр. 16.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 16.1. или Методом бр. 16.2, у грамама.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3),...(v_i) и (100) запремине у милилитрима које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

Метода бр. 16.9.

Одређивање мангана у екстрактима ђубрива титрацијом

1) *Примена методе*

Овом методом прописан је поступак за одређивање мангана у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2., односно на ђубрива са микроелементом манганом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент манган, а у којима је садржај мангана декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) *Принцип испитивања*

Уколико су хлориди јона присутни у екстракту уклањају се кључањем екстракта са сумпорном киселином. Манган се оксидује натријум-бизмутом у азотно киселој средини. Формирани перманганат се редукује сувишком гвожђе-сулфата. Овај вишак се титрира са раствором калијум-перманганата.

3) *Реагенси*

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. концентрована сумпорна киселина (H_2SO_4 , $d_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$);

3.2. сумпорна киселина, око 9 mol/l, која се припрема на следећи начин: пажљиво помешати 1 запремину концентроване сумпорне киселине (3.1.) са 1 запремином воде;

3.3. азотна киселина, 6 mol/l, која се припрема на следећи начин: помешати 3 запремине азотне киселине (HNO_3 , $d_{20} = 1,40 \text{ g/ml}$) са 4 запремине воде;

3.4. азотна киселина, 0,3 mol/l, која се припрема на следећи начин: помешати 1 запремину 6 mol/l азотне киселине са 19 запремина воде;

3.5. натријум-бизмут (NaBiO_3) (85%);

3.6. Kieselguhr;

3.7. ортофосфорна киселина, 15 mol/l (H_3PO_4 , $d_{20} = 1,71$ g/ml);

3.8. раствор гвожђе-сулфата, 0,15 mol/l, који се припрема на следећи начин: растворити 41,6 g гвожђе-сулфат хептахидрата ($FeSO_4 \times 7H_2O$) у суду од једног литра. Додати 25 ml концентроване сумпорне киселине (3.1.) и 25 ml фосфорне киселине (3.7.). Допунити до 1000 ml и промућкати;

3.9. раствор калијум-перманганата (0,020 mol/l), који се припрема на следећи начин: измерити 3,160 g калијум-перманганата ($KMnO_4$), са тачношћу од 0,1 mg. Растворити и допунити водом до 1000 ml.

3.10. раствор сребро-нитрата, 0,1 mol/l, који се припрема на следећи начин: растворити 1,7 g сребро-нитрата ($AgNO_3$) у води и допунити до 100 ml.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. лончић за за филтрирање P16/ISO 4 793, порозност 4, капацитет 50 ml, постављен на боцу за филтрацију од 500 ml;

4.2. магнетна мешалица.

5) Припрема раствора за испитивање

Видети Методу бр. 16.1. и/или Методу бр. 16.2.

Ако није познато да ли су присутни јони хлорида, извести тест на раствору са једном капи раствора сребро-нитрата (3.10) и даље поступати на један од следећа два начина:

– ако су јона хлорида одсутни: ставити аликвотни део екстракта који садржи 10–20 mg мангана у високу чашу од 400 ml. Довести до запремине од око 25 ml или упаравањем или додатком воде. Додати 2 ml концентроване сумпорне киселине (3.1);

– ако су јони хлорида присутни, неопходно их је уклонити на следећи начин: ставити аликвотни део екстракта који садржи 10–20 mg мангана у високу чашу од 400 ml. Додати 5 ml, 9 mol/l сумпорне киселине (3.2.). Довести до кључања на врелој плочи и оставити да кључа све док се не појаве обилна бела испарења. Наставити све до постизања умањења запремине до око 2 ml (танак филм сирупасте течности на дну чаше). Оставити да се охлади до собне температуре. Пажљиво додати 25 ml воде и још једном тестирати присуство хлорида са једном капи раствора сребро-нитрата (3.10). Уколико је остало још хлорида поновити операцију након додавања 5 ml 9 mol/l сумпорне киселине (3.2.).

6) Поступак

Додати 25 ml, 6 mol/l азотне киселине (3.3.) и 2,5 g натријум бизмута (3.5.) у чашу од 400 ml која садржи раствор за испитивање. Снажно мешати три минута на магнетској мешалици (4.2). Додати 50 ml 0,3 mol/l азотне киселине (3.4) и мешати поново. Филтрирати у вакууму кроз суд чије је дно прекривено са Kieselguhr (3.6). Опрати га више пута са 0,3 mol/l азотне киселине (3.4.) док се не добије безбојан филтрат. Пренети филтрат и раствор за прање у чашу од 500 ml. Промешати и додати 25 ml 0,15 mol/l раствора гвожђе-сулфата (3.8.). Уколико филтрат постане жут након додатка гвожђе-сулфата, додати 3 ml 15 mol/l ортофосфорне киселине (3.7). Користећи бирету, титрирати вишак гвожђе-сулфата са 0,2 mol/l раствором калијум перманганата (3.9.) док мешавина не постане ружичаста, док боја не буде стабилна један минут. Урадити слепу пробу под истим условима, изостављајући само узорак за испитивање.

Напомена: Оксидисани раствор не сме доћи у контакт са гумом.

7) Изражавање резултата

1 ml, 0,02 mol/l раствора калијум перманганата одговара количини 1,099 mg мангана (Mn).

Процент мангана (Mn) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$Mn (\%) = [(x_b - x_s) \times 0,1099 \times V] / (a \times M),$$

где је:

x_b – запремина перманганата коришћеног у слепој проби, у милилитрима;

x_s – запремина перманганата коришћеног у узорку за испитивање, у милилитрима;

V – запремина екстракта раствора по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2., у милилитрима;

a – запремина аликвотног дела узетог из екстрата, у милилитрима;

M – маса узорка за испитивање, у грамима.

Метода бр. 16.10.

Одређивање молибдена у екстрактима ђубрива гравиметријском методом са 8-hidroksihinolinom

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање молибдена у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2, односно на ђубрива са микроелементом молибденом и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент молибден, а у којима је садржај молибдена декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) *Принцип испитивања:* Садржај молибдена се одређује таложењем молибден-оксида под одређеним условима.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. раствор сумпорне киселина, око 1 mol/l, који се припрема на следећи начин: пажљиво сипати 55 ml сумпорне киселине (H_2SO_4 , $d_{20} = 1,84$ g/ml) у литарски суд који садржи 800 ml воде. Промућкати. Након хлађења, допунити до једне литре и промућкати;

3.2. разблажени амонијачни раствор (1:3), који се припрема на следећи начин: помешати једну запремину концентрованог амонијачног раствора (NH_4OH , $d_{20} = 0,9$ g/ml) са три запремине воде;

3.3. разблажени раствор сирћетне киселине (1:3), који се припрема на следећи начин: помешати једну запремину концентрованог раствора сирћетне киселине (99,7% CH_3COOH , $d_{20} = 1,049$ g/ml) са три запремине воде;

3.4. Раствор динатријум соли EDTA (етилен-ди-амино-тетра-сирћетна киселина), који се припрема на следећи начин: растворити 5 g EDTA у води у суду од 100 ml суду. Допунити до ознаке и измешати;

3.5. пуферски раствор, који се припрема на следећи начин: у суду од 100 ml растворити 15 ml концентроване сирћетне киселине и 30 g амонијум-ацетата у води. Допунити суд до 100 ml;

3.6. раствор 8-hidroksihinolina (оксин), који се припрема на следећи начин: у суду од 100 ml растворити 3 g 8-hidroksihinolin у 5 ml концентроване сирћетне киселине. Додати 80 ml воде. Додати кап по кап амонијачног раствора (3.2.) све док раствор не постане замућен и онда додати сирћетну киселину (3.3.) док раствор поново не постане бистар. Допунити до 100 ml са водом.

4) Лабораторијска опрема

Неопходна је следећа лабораторијска опрема:

4.1. лончић за филтрирање P16/ISO 4 793, порозност 4, капацитет 30 ml;

4.2. рН-метар са стакленом електродом;

4.3. сушница, подешена на температуру 130–135 °C.

5) *Припрема раствора за испитивање:* Видети Методу бр. 16.1. и/или Методу бр. 16.2.

6) Поступак

6.1. *Припрема раствора за испитивање:* Ставити аликвотни део која садржи 25 до 100 mg молибдена у чашу од 250 ml. Допунити водом до 50 ml запремине суда. Подесити рН раствора на 5 додавањем кап по кап раствора сумпорне киселине (3.1.). Додати 15 ml EDTA раствора (3.4.), а затим 5 ml пуфера (3.5.). Допунити до 80 ml са водом.

6.2. Добијање и испирање талога

6.2.1. *Добијање талога:* Раствор мало загрејати. Додати раствор оксида (3.6.) непрекидно мешајући. Наставити таложење све док се не опази престанак формирања талога. Додавати даље реагенс све док течност изнад талога не постане благо жуте боје. Обично је довољна количина од 20 ml. Наставити благо загревање преципитата два до три минута.

6.2.2. *Филтрирање и испирање:* Филтрирати кроз филтер (4.1.). Испрати неколико пута са 20 ml вруће воде. Вода за испирање треба постепено да постане безбојна, што указује да оксин није више присутан.

6.3. *Мерење талога:* Осушити талог на 130–135 °C до константне масе (најмање један сат). Оставити да се охлади у десикатору и потом измерити.

7) Изражавање резултата

1 mg молибденил-оксината $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ одговара 0,2305 mg молибдена (Mo).

Процент молибдена (Mo) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$\text{Mo (\%)} = X \times 0,02305 \times [(V \times D)/(a \times M)], \text{ где је:}$$

X – маса талоба молибденил-оксината $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, у милиграмима;

D – фактор разблажења аликвота;

V – запремина екстракта раствора по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2, у милилитрима;

a – запремина аликвота узетог из последњег разблажења, у милилитрима;

M – маса узорка за испитивање, у грамима.

Метода бр. 16.11.

Одређивање цинка у екстрактима ђубрива атомском апсорпционом спектрометријом

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање цинка у екстракту ђубрива.

Ова метода се примењује на испитивање ђубрива која су екстрахована по Методи бр. 16.1. и Методи бр. 16.2, односно на ђубрива са микроелементом цинка и ђубрива на бази макро- и секундарних елемената која садрже микроелемент цинка, а у којима је садржај цинка декларисан као укупни и/или водорастворљиви.

2) Принцип испитивања

Након одговарајућег третмана и разблаживања екстракта садржај цинка се одређује атомском апсорпционом спектрометријом.

3) Реагенси

За испитивање неопходни су следећи реагенси:

3.1. разблажени раствор хлороводоничне киселине око 6 mol/l: једна запремина HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) на једну запремину воде;

3.2. разблажени раствор хлороводоничне киселине, око 0,5 mol/l: помешати једну запремину HCl ($d_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$) са 20 запремина воде;

3.3. раствори лантанове соли (10 g La/l), који се користи за одређивање кобалта (Co), гвожђа (Fe), мангана (Mn) и цинка (Zn), а припремају се на један од следећих начина:

3.3.1. или са лантан-оксидом раствореним у хлороводоничној киселини (3.1) (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): ставити 11,73 g лантан-оксида (La_2O_3) у 150 ml воде у суду од једног литра и додати 120 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Дозволити да се раствори, а затим допунити до једног литра са водом и темељно измешати;

3.3.2. или са растворима лантан-хлорида, лантан-сулфата или лантан-нитрата (раствор је око 0,5 mol/l у хлороводоничној киселини): растворити 26,7 g лантан-хлорида ($\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) или 31,2 g лантан-нитрата-хексахидрата [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$] или 26,2 g лантан-сулфат-нонахидрат [$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] у 150 ml воде, додати 85 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1). Растворити и потом допунити водом до једне литре. Добро промућкати;

3.4. калибрациони раствори мангана:

3.4.1. стандардни раствор цинка (1000 $\mu\text{g/ml}$ Zn), који се припрема на следећи начин: у чашу од 1000 ml растворити 1 g цинка у праху или плочицама са тачношћу 0,1 mg, додати 25 ml 6 mol/l хлороводоничне киселине (3.1.). Када се потпуно истопа, допунити водом до запремине и добро промућкати;

3.4.2. радни раствор цинка (100 $\mu\text{g/ml}$ Zn), који се припрема на следећи начин: разблажити 20 ml стандардног раствора (3.4.1.) у 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) у суду од 200 ml. Допунити до запремине са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2.) и добро промућкати.

4) Лабораторијска опрема: Атомски апсорпциони спектрометар: видети Методу бр. 16.4. (5.). Уређај мора имати извор зрака карактеристичан за цинк (213, 8 nm).

5) Припрема раствора за испитивање

5.1. Припрема раствора цинка: Видети Методу бр. 16.1. и/или Методу бр. 16.2., а ако је одговарајуће и Методу бр. 16.3.

5.2. Припрема раствора за испитивање: Видети Методу бр. 16.4. (5.2.). раствор за испитивање мора да садржи 10% раствора лантан соли.

б) Поступак

6.1. Припрема слепе пробе: Видети Методу бр. 16.4. (6.1.). Слепа проба мора да садржи 10% раствора лантан соли, коришћене у тачки 5.2.

6.2. Припрема калибрационих раствора: Видети Методу бр. 16.4. (6.2). За оптимални опсег одређивања од 0-5 µg/ml цинка, отпепирати 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml и 5 ml радних раствора (3.4.2.) у низ градуисаних судова од 100 ml. Ако је потребно, подесити концентрацију хлороводоничне киселине како би била што приближнија оној у раствору за испитивање. Додати у сваки суд 10 ml раствора лантан соли коришћене у тачки 5.2. Допунити до 100 ml са 0,5 mol/l раствором хлороводоничне киселине (3.2) и добро промућкати. Ови раствори садрже 0 µg/ml Zn, 0,5 µg/ml Zn, 1 µg/ml Zn, 2 µg/ml Zn, 3 µg/ml Zn, 4 µg/ml Zn и 5 µg/ml Zn.

6.3. Одређивање: Видети Методу бр. 16.4. (6.3.). Припремити спектрометар (5.) за мерење на таласној дужини од 213,8 nm.

7) Изражавање резултата

Видети Методу бр. 16.4. (7.).

Процент цинка (Zn) у ђубриву се израчунава на следећи начин:

$$Zn (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times D] / (M \times 10^4),$$

а ако је коришћена Метода бр. 16.3. на следећи начин:

$$Zn (\%) = [(x_s - x_b) \times V \times 2D] / (M \times 10^4),$$

где је:

Zn – количина цинка изражена у процентима;

x_s – концентрација раствора за испитивање (5.2.), у µg/ml;

x_b – концентрација слепе пробе (6.1.), у µg/ml;

V – запремина екстракта добијеног по Методи бр. 16.1. или Методе бр. 16.2, у милилитрима;

D – фактор који одговара разблажењу изведеном у тачки 5.2;

M – маса узорка за испитивање узетог у складу са Методом бр. 16.1. или Методом бр. 16.2, у грамима.

Рачунање фактора разблажења D: Ако су (a_1), (a_2), (a_3)...(a_i) и (a) аликвотни делови и (v_1), (v_2), (v_3),...(v_i) и (100) запремине у мл које одговарају њиховим разблажењима, фактор разблажења ће бити једнак: $D = (v_1/a_1) \times (v_2/a_2) \times (v_3/a_3) \times \dots \times (v_i/a_i) \times (100/a)$.

17. ИСПИТИВАЊЕ ГРАНУЛОМЕТРИЈСКОГ САСТАВА

Метода бр. 17.1.

SRPS EN 1235, Чврста минерална ђубрива – Испитивање просејавањем

18. ХЕЛАТНИ И КОМПЛЕКСИРАЈУЋИ АГЕНСИ

Метода бр. 18.1.

SRPS EN 13366, Минерална ђубрива – Обрада са катјонском измењивачком смолом за одређивање садржаја хелатних микрохранљивих материја и хелатних фракција микрохранљивих материја

Метода бр. 18.2.

SRPS EN 13368-1, Ђубрива – Одређивање хелатних средстава у ђубривима помоћу хроматографије – Део 1: Одређивање EDTA, HEEDTA и DTPA јонском хроматографијом

Метода бр. 18.3.

SRPS EN 13368-2, Ђубрива – Одређивање хелатних средстава у ђубривима помоћу хроматографије – Део 2: Одређивање хелата Fe са о,о-EDDHA, о,о-EDDHMA и HBED хроматографијом јонског пара

Метода бр. 18.4.

SRPS EN 15451, Минерална ђубрива – Одређивање хелатних једињења – Одређивање хелата гвожђа EDDHSA двојонизујућом хроматографијом

Метода бр. 18.5.

SRPS EN 15452, Минерална ђубрива – Одређивање хелатних једињења – Одређивање хелата гвожђа о,р-EDDHA реверзнофазном методом HPLC

Метода бр. 18.6.

SRPS EN 15950, Минерална ђубрива – Одређивање N-(1,2-дикарбоксиетил)-D, L-Аспарагнска киселина (иминодисукцинска киселина, IDHA) коришћењем течне хроматографије високе перформансе (HPLC)

Метода бр. 18.7.

SRPS EN 16109, Минерална ђубрива – Одређивање јона комплексних микрохрањивих материја у минералним ђубривима –Идентификација лигносулфоната

Метода бр. 18.8.

SRPS EN 15962, Минерална ђубрива – Одређивање садржаја комплексних микрохранљивих материја и удела комплексних микрохранљивих материја

Метода бр. 18.9.

SRPS EN 16847, Ђубрива – Одређивање комплексирајућих средстава у ђубривима – Идентификација хептаглюконске киселине применом хроматографије

19. ИНХИБИТОРИ УРЕАЗЕ И НИТРИФИКАЦИЈЕ

Метода бр. 19.1.

SRPS EN 15360, Минерална ђубрива – Одређивање дицијандиамида – Метода течне хроматографије високе перформансе (HPLC)

Метода бр. 19.2.

SRPS EN 15688, Минерална ђубрива – Одређивање инхибитора уреазе N-(п-бутил) тиофосфорног триамида (NBPT) течном хроматографијом високе перформансе (HPLC)

Метода бр. 19.3.

SRPS EN 15905, Минерална ђубрива – Одређивање 3-метилпиразола (MP) помоћу течне хроматографије високе перформансе (HPLC)

Метода бр. 19.4.

SRPS EN 16024, Минерална ђубрива – Одређивање 1Н-1,2,4-триазола у уреи и у минералним ђубривима која садрже уреу – Метода течне хроматографије високе перформансе (HPLC)

Метода бр. 19.5.

SRPS EN 16075, Минерална ђубрива – Одређивање N-(2-нитрофенил)триамида фосфорне киселине (2-NPT) у уреи и у минералним ђубривима која садрже уреу – Метода течне хроматографије високе перформансе (HPLC)

Метода бр. 19.6.

SRPS EN 16328, Ђубрива – Одређивање 3,4-диметил-1Н-пиразолфосфата (DMPP) – Метода течне хроматографије високе перформансе (HPLC)

Метода бр. 19.7.

SRPS EN 16651, Ђубрива – Одређивање триамида N-(п-бутил)тиофосфорне киселине (NBPT) и триамида N-(п-пропил)тиофосфорне киселине (NPPT) – Метода течне хроматографије високе перформансе (HPLC)

20. ТЕШКИ МЕТАЛИ

Метода бр. 20.1.

SRPS EN 14888, Минерална ђубрива и материје за калцификацију – Одређивање садржаја кадмијума

21. КРЕЧНИ МАТЕРИЈАЛ

Метода бр. 21.1.

SRPS EN 14397-2, Минерална ђубрива и материје за калцификацију – Одређивање угљен-диоксида – Део 2: Метода за материје за калцификацију

Метода бр. 21.2.

SRPS EN 12948, Материје за калцификацију – Одређивање расподеле величине честица сувим и влажним просејавањем

Метода бр. 21.3.

SRPS EN 13971, Карбонатне и силикатне материје за калцификацију – Одређивање реактивности – Метода потенциометријске титрације са хлороводоничном киселином

Метода бр. 21.4.

SRPS EN 16357, Карбонатне материје за калцификацију – Одређивање реактивности – Метода аутоматске титрације са лимунском киселином

Метода бр. 21.5.

SRPS EN 12945, Материје за калцификацију – Одређивање вредности неутрализације – Титриметријске методе

Метода бр. 21.6.

SRPS EN 13475, Материје за калцификацију – Одређивање садржаја калцијума – Оксалатна метода

Метода бр. 21.7.

SRPS EN 12946, Материје за калцификацију – Одређивање садржаја калцијума и магнезијума – Комплексометријска метода

Метода бр. 21.8.

SRPS EN 12947, Материје за калцификацију – Одређивање садржаја магнезијума – Метода атомскоапсорпционе спектрометрије

Метода бр. 21.9.

SRPS EN 12048, Чврста минерална ђубрива и материје за калцификацију – Одређивање садржаја влаге – Гравиметријска метода сушењем на (105+/-2) °C

Метода бр. 21.10.

SRPS EN 15704, Материје за калцификацију – Одређивање разградње гранулисаног калцијума и калцијум/магнезијум-карбоната под утицајем воде

Метода бр. 21.11.

SRPS EN 14984, Материје за калцификацију – Одређивање утицаја производа на рН земљишта – Метода инкубације земљишта

Прилог 2

МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА МИКРОБИОЛОШКИХ ЂУБРИВА

Метода бр. 1. ТИТАР (БРОЈ) ЋЕЛИЈА МИКРООРГАНИЗАМА

1) Примена методе

Овом методом прописан је поступак за одређивање титара ћелија микроорганизама.

2) Принцип испитивања

Титар ћелија микроорганизама испитује се методом агарних плоча или методом највероватнијег броја (Most Probable Number).

3) Поступак

10 g или 10 ml ђубрива се унесе у 90 ml стерилне водоводне воде и измеша на лабораторијској тресилици да би се добила уједначена суспензија. Од добијене суспензије прави се серија децималних разређења. Величина разређења зависи од декларисаног броја микроорганизама.

3.1. *Метода агарних плоча*: 0,5 ml разређене суспензије засејава се на одговарајућу хранљиву подлогу и инкубира. Дужина инкубације и температура инкубације зависи од врсте микроорганизама.

Број ћелија (титар) симбиозних азотофиксатора који живе у симбиози с легуминозама одређује се на Yeast manitol подлози.

Број ћелија (титар) слободних азотофиксатора одређује се на Фјордовој подлози.

Број ћелија (титар) бактерија фосфоминерализатора одређује се на глукозоаспарагинској подлози уз додатак фитата или лецитина.

Број ћелија гљива фосфоминерализатора одређује се на кромпир-декстрозној подлози уз додатак фитата или лецитина.

Број ћелија (титар) фосфомобилизатора и силикатних бактерија одређује се на глукозоаспарагинској подлози уз додатак нерастворних фосфата или силиката.

Број спора микоризних гљива одређује се на кромпир-декстрозној подлози.

Број ћелија (титар) бактерија минерализатора хумуса одређује се на хранљивом аграру, број спора гљива минерализатора хумуса одређује се на кромпир-декстрозној подлози, а број ћелија актиномицета минерализатора хумуса одређује се на декстрозно-квашчевој подлози.

Број ћелија (титар) микроорганизама стимулатора раста биљака одређује се на хранљивом аграру (бактерије) и на кромпир-декстрозном агару (гљиве).

3.2. *Метода највероватнијег броја (Most Probable Number)*: Користи се само за одређивање броја бактерија.

Засејавање се врши у течним хранљивим подлогама истог састава као што је наведено у тачки 3.1.

За израчунавање највероватнијег броја ћелија користе се таблице.

Метода бр. 2. ДЕТЕРМИНАЦИЈА МИКРООРГАНИЗАМА У МИКРОБИОЛОШКОМ ЂУБРИВУ

Детерминација бактерија врши се на основу морфолошких особина ћелија и колоније, као и на основу биохемијских особина, при чему се користе кључеви за детерминацију бактерија (Bergeys Manual of determinative of Bacteria) и слични кључеви.

Детерминација гљива у микробиолошком ђубриву врши се на основу морфолошких особина хифа, спора и колонија.

Методe, састав хранљивих подлога и начин израчунавања броја микроорганизама у микробиолошком ђубриву описане су у микробиолошким практикумима, као што су:

1. Sharlau Mycrobiology: Handbook of Microbiological culture media, International edition, 2000;
2. Benson H: Microbiological Application, McGrawHill, 8.th International edition, 2000; 3. Jarak M, Ђurić S: Praktikum iz mikrobiologije, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, 2006;
4. Samson R., and Reenen-Hoekstra E: Introduction to food-borne fungi, third edition, CBC, Institute of the Royal Netherlands, 1988. 4827010.0062.84.Doc/2