

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

1. PRZEDMIOT WARUNKÓW TECHNICZNYCH

Przedmiotem Warunków Technicznych jest wodny roztwór mocznika o stężeniu 32,5% i nazwie handlowej NOXy® (inaczej AdBlue®¹), o wysokiej czystości bez dodatku substancji obcych.

2. WYMAGANIA**2.1. WYMAGANIA OGÓLNE**

Roztwór mocznika występuje w postaci przezroczystej lub lekko żółtej cieczy bez zapachu lub o słabo wyczuwalnym zapachu amoniaku.

2.2. WYMAGANIA SZCZEGÓŁOWE

wg Tablicy 1

Tablica 1

L.p.	Wymagania	Jednostka	Wartość
1.	Zawartość mocznika	%	31,8-33,2
2.	Gęstość	kg/m ³	1087,0-1093,0
3.	Współczynnik załamania światła w 20°C		1,3814-1,3843
4.	Zawartość NH ₃	%	max. 0,2
5.	Zawartość biuretu	%	max. 0,3
6.	Zawartość aldehydu	mg/kg	max. 5
7.	Zawartość cząstek nierozpuszczalnych	mg/kg	max. 20
8.	Zawartość fosforanów	mg/kg	max. 0,5
9.	Zawartość wapnia	mg/kg	max. 0,5
10.	Zawartość żelaza	mg/kg	max. 0,5
11.	Zawartość miedzi	mg/kg	max. 0,2
12.	Zawartość cynku	mg/kg	max. 0,2
13.	Zawartość chromu	mg/kg	max. 0,2
14.	Zawartość niklu	mg/kg	max. 0,2
15.	Zawartość aluminium	mg/kg	max. 0,5
16.	Zawartość magnezu	mg/kg	max. 0,5
17.	Zawartość sodu	mg/kg	max. 0,5
18.	Zawartość potasu	mg/kg	max. 0,5
19.	Identyczność	Identyczny ze wzorcem porównawczym	

3. ELEMENTY OZNAKOWANIA

Oznakowanie opakowania musi być umieszczone w miejscu widocznym, pozostawać nieusuwalne oraz wyraźnie czytelne.

Oznakowanie opakowania zawiera następujące elementy:

- nazwa handlowa produktu: NOXy®
- inna nazwa produktu: AdBlue®

¹ AdBlue® jest zarejestrowanym znakiem towarowym na rzecz Verband der Automobilindustrie e.V. (VDA)

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

- nazwę, adres, nr telefonu i logo producenta
- informacje o objętości netto produktu
- napis określający zgodność wyrobu z normą ISO o brzmieniu: AUS 32 ISO 22241
- instrukcje stosowania, przechowywania i transportu
- numer partii
- datę ważności
- znaki manipulacyjne: „Chronić przed wilgocią”, „Chronić przed nagrzeniem (ciepłem)”, „Przestrzegać zakresu temperatury”, oraz „Góra, nie przewracać”.

4. PAKOWANIE

Roztwór mocznika 32,5% jest ładowany do:

- cystern samochodowych i kolejowych
- jednotonowych zbiorników z tworzyw sztucznych (IBC).

Zbiorniki powinny być wykonane z materiałów dopuszczonych przez normę ISO 22241-1/-2/-3/-4 do kontaktu z NOXy®.

Zalecane materiały dla opakowań/zbiorników: polietylen, polipropylen, izobutylen, fluoroetylen, Vinton, stale stopowe

Nieodpowiednie materiały dla opakowań/zbiorników: miedź, stopy zawierające miedź, stale niestopowe i ocynkowane.

Dodatkowe zalecenia:

- przed załadunkiem zbiorniki i pojemniki mające kontakt z innymi substancjami wypłukać wodą zdemineralizowaną
- unikać zanieczyszczenia produktu

5. PRZECHOWYWANIE

Roztwór mocznika 32,5% można przechowywać w zbiornikach bezciśnieniowych lub pojemnikach o dowolnej pojemności. Magazynować w chłodnych, suchych i dobrze wentylowanych pomieszczeniach, w zakresie temperatur: $-11,5 \div 30^{\circ}\text{C}$. Zbiorniki powinny być chronione przed nasłonecznieniem oraz zabezpieczone przed oziębieniem produktu poniżej $-11,5^{\circ}\text{C}$ (możliwość krystalizacji). Nieprzestrzeganie powyższych zasad może spowodować zmiany jakości produktu.

Maksymalna temperatura roztworu mocznika 32,5% nie może przekraczać 35°C , ponieważ przedłużone utrzymywanie w temperaturze powyżej 35°C spowoduje pojawienie się samoczynnej reakcji hydrolizy z ciągłym wydzielaniem się amoniaku.

6. TRANSPORT

Techniczny roztwór mocznika 32,5% transportuje się w cysternach kolejowych, autocysternach lub opakowaniach jednostkowych. W celu uniknięcia zanieczyszczeń niezbędne jest zastosowanie najwyższych standardów podczas transportu. Produkt nie podlega przepisom RID i ADR.

7. BADANIA**7.1. PROGRAM BADAŃ**

wg Tablicy 2.

Tablica 2

L.p.	Rodzaj badań	Opis badania
1.	Wymagania ogólne	7.4.
2.	Zawartość mocznika	7.5.
3.	Gęstość	7.6.
4.	Współczynnik załamania światła w 20°C	7.5.

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

5.	Zawartość NH ₃	7.7.
6.	Zawartość biuretu	7.8.
7.	Zawartość aldehydu	7.9.
8.	Zawartość cząstek nierozpuszczalnych	7.10
9.	Zawartość fosforanów	7.11
10.	Zawartość wapnia	7.12.
11.	Zawartość żelaza	
12.	Zawartość miedzi	
13.	Zawartość cynku	
14.	Zawartość chromu	
15.	Zawartość niklu	
16.	Zawartość aluminium	
17.	Zawartość magnezu	
18.	Zawartość sodu	
19.	Zawartość potasu	
20.	Identyczność	7.13

7.2. WIELKOŚĆ PARTII

Przy wyprowadzaniu produktu do transportu i przyjmowaniu produktu wszystkie partie muszą zostać sprawdzone zgodnie z procedurami. Partia oznacza dobrze zdefiniowaną i możliwą do oznaczenia ilość. Partia nie powinna zawierać więcej niż 300 t roztworu mocznika.

7.3. POBÓR PRÓBEK
Butelki do poboru próbek

Powinny być stosowane butelki z szeroką szyjką o pojemności 1000 ml. Odpowiednie materiały to polietylen HD, polipropylen HD, polifluoroetylen, fluorek poliwinilidenu i perfluoropropylowinyloeteru (PFA), kopolimer tetrafluoroetyleny. Do poboru próbek w przypadku sporu powinny być stosowane butelki z PFA.

Przed pierwszym użyciem butelki powinny zostać umyte, a następnie przepłukane wodą dejonizowaną po czym napełnione 32,5% roztworem.

Etykiety

Każdą butelkę do poboru próbek należy oznakować za pomocą etykiety (o wymiarach około 10 x 5cm) lub przywieszki. Etykiety i ich opis muszą być odporne na wodę i 32,5% roztwór mocznika.

Sposób poboru próbek

Otworzyć butelkę z szeroką szyjką, a jej pokrywkę położyć otworem do dołu na czystej powierzchni. Po przepłukaniu przewodu do poboru próbek, butelkę napełnić całkowicie 32,5% roztworem mocznika ze zbiornika. Następnie butelkę opróżnić, ponownie napełnić w/w roztworem i zamknąć szczelnie pokrywką. Butelkę zaopatrzyć w etykietę (przywieszkę).

Podczas całego poboru próbek należy szczególnie uważać, aby do butelki nie dostały się żadne pyły i zanieczyszczenia ciekłe.

Napełnioną butelkę należy jak najszybciej dostarczyć do laboratorium analitycznego. Do momentu dostarczenia do laboratorium próbkę należy przechowywać tak zimną, jak to możliwe, najlepiej pomiędzy 0 °C a 15 °C, i nie

ROZTWÓR MOCNIKA 32,5%

wystawiać na działanie światła dziennego, aby zmniejszyć rozwój glonów.

Wielkość próbek

Minimalną wielkość próbki określa się w zależności od tego, jakie analizy mają być wykonane. Wystarczająca ilość materiału do badania (zalecenie: 1 l), i co najmniej jeszcze jedna taka sama ilość, która jest wymagana do pełnej weryfikacji wymagań r-ru 32,5%.

Znakowanie

Etykieta powinna zawierać następujące informacje:

- nazwa produktu;
- nazwa przedsiębiorstwa, które jest właścicielem produktu, z którego pobrano próbkę*;
- adres miejsca, w którym pobrano próbkę*;
- producenta produktu, z którego pobrano próbkę*;
- numer partii lub serii produkcyjnej;
- zbiornik, z którego pobrano próbkę*;
- określenie części zbiornika, z którego pobrano próbkę (miejsce pobrania próbki)*;
- datę i godzinę pobrania próbki*;
- datę wysyłki partii, z której pobrano próbkę*;
- imię, nazwisko oraz podpis osoby, która pobrała próbkę*.

* wymagane tylko w przypadku sporu

7.4. SPRAWDZANIE WYMAGAŃ OGÓLNYCH

Zgodność z wymaganiami ogólnymi sprawdzić wzrokowo.

7.5. OKREŚLANIE WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA I ZAWARTOŚCI MOCNIKA ZA POMOCĄ WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA**7.5.1. Cel**

Metodę stosuje się do cieczy o współczynniku załamania światła od 1,33 do 1,39 przy temperaturze od 20 °C do 30 °C.

Bazując na pomiarze współczynnika załamania światła, metoda ta służy do określania zawartości mocznika w zakresie od 30% do 35% (wagowo).

7.5.2. Zasada

Współczynnik załamania światła określa się w danej temperaturze.

Zawartość mocznika określa się za pomocą krzywej odniesienia.

7.5.3. Aparatura

- a) Refraktometr, o zakresie pomiaru od 1,33000 do 1,39000;
- b) Waga analityczna o zdolności rozdzielczej 0,1 mg;
- c) Termostat o precyzji sterowania temperaturą 0,02°C;
- d) Suszarka laboratoryjna;

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

e) Zlewka, pojemność nominalna 150 ml wysoka;

f) Ogólnie dostępne szkło laboratoryjne.

7.5.4. Odczynniki

a) Dejonizowana woda, przewodność < 0,5 mS/m;

b) Mocznik, krystaliczny, o zawartości biuretu < 0,1% (wagowo); przed odważeniem do wykreślenia krzywej odniesienia, mocznik należy suszyć przez 2h w temperaturze 105 °C;

c) Roztwór kontrolny mocznika, 32,5% (wagowo), przygotowany przez dokładne odważenie mocznika i wody. Żądana wartość oraz dopuszczalna dyspersja powinny zostać ustalone przez 10 pomiarów. Roztwór powinien być przechowywany w pojemniku hermetycznym w lodówce i powinien zostać zużyty w ciągu max 4 tygodni.

7.5.5. Procedura

a) Zasady ogólne

Próbka musi być całkowicie rozpuszczona i wolna od kryształów mocznika. W razie potrzeby, przed dalszą obróbką próbkę należy podgrzać do maksimum 40 °C.

Do przeprowadzenia analizy na rynku są różne typy przyrządów. Wynikające ze specyfiki przyrządu różne materiały pomocnicze i zasady pracy nie są w sprzeczności z niniejszą normą. Podstawą jest wtedy instrukcja obsługi użytego przyrządu.

b) Wykreślanie krzywej odniesienia i wyznaczanie współczynników

Poprzez odważenie mocznika (7.5.4.b) w zlewce i odważenie odpowiedniej ilości wody demineralizowanej (7.5.4.a) należy przygotować następujące roztwory mocznika:

30,0% / 31,5% / 32,5% / 33,5% / 35,0% (wagowo)

Współczynnik załamania światła dla tych roztworów określić przy (20 ± 0,02) °C.

Graficzne przedstawienie współczynnika załamania światła i stężenia roztworów mocznika daje silną liniową zależność. Ze stężeń mocznika i współczynników załamania światła wyliczyć współczynnik przeliczeniowy:

$$F = \frac{\sum(w_U)}{\sum(n_U - n_W)}$$

gdzie:

F współczynnik przeliczeniowy, w %;

$\sum(w_U)$ suma wszystkich stężeń mocznika roztworów referencyjnych, w % (wagowo);

$\sum(n_U - n_W)$ suma wszystkich różnic (współczynnik załamania światła roztworu mocznika – współczynnik załamania światła wody).

Współczynnik załamania światła wody $n_D=1,33296$ (wskazanie współczynnika załamania światła przez przyrząd pomiarowy z dokładnością do 5 miejsc po przecinku).

c) Sprawdzanie funkcji przyrządu i krzywej odniesienia

Przyrząd do pomiaru współczynnika załamania światła należy sprawdzać raz na tydzień przy pomocy wody lub innego właściwego wzorca referencyjnego. Jeżeli wystąpią odchylenia większe niż 0,00002 jednostki w stosunku do wartości zadanej, układ należy na nowo skalibrować zgodnie z instrukcją obsługi, a pomiar

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

powtórzyć. Jeżeli potem odchylenia ponownie wystąpią, należy zaprzestać dalszych pomiarów tym przyrządem i zwrócić się do serwisu producenta przyrządu.

Do pomiarów współczynnika załamania światła termostat należy nastawić na temperaturę wskazywaną przez refraktometr. Utrzymywanie temperatury należy tak wyregulować, aby osiągnąć stałą temperaturę $\pm 0,02$ °C.

Ponadto raz w tygodniu powinna być weryfikowana krzywa odniesienia roztworem mocznika 32,5%. W tym celu zmierzyć współczynnik załamania światła roztworu testowego i określić stężenie według 7.5.6. Jeżeli tak określone stężenie odbiega od wartości zadanej o więcej niż 0,1% (wagowo), należy użyć świeży roztwór testowy do powtórnego pomiaru. Jeżeli odchylenia występują nadal, przyrząd należy ponownie skalibrować i wykreślić nową krzywą odniesienia.

d) Pomiary

Współczynnik załamania światła należy mierzyć na oryginalnej próbce przy $(20 \pm 0,02)$ °C, bez dalszego przygotowania.

Należy przeprowadzić co najmniej dwa pojedyncze oznaczenia. Jeżeli różnica pomiędzy obydwiema zmierzonymi wartościami jest większa niż 0,00005 jednostki, pomiar należy powtórzyć.

7.5.6. Analiza

a) Obliczenia

Zawartość mocznika obliczyć w następujący sposób:

$$w_U = (n_p - n_w) \times F - w_{Bi}$$

gdzie:

w_U zawartość mocznika, w % (wagowo);

n_p współczynnik załamania światła próbki (z dokładnością do 5 miejsc po przecinku);

n_w współczynnik załamania światła wody (z dokładnością do 5 miejsc po przecinku);

F współczynnik przeliczeniowy, w %;

w_{Bi} zawartość biuretu w roztworze, w % (wagowo).

b) Wyrażanie wyników

Należy określić średnią arytmetyczną z dwóch pojedynczych oznaczeń.

Wynik oznaczania współczynnika załamania światła zaokrąglić z dokładnością do 5 miejsc po przecinku.

Wynik obliczania zawartości mocznika zaokrąglić do 0,1%.

7.5.7. Precyzjaa) Powtarzalność, r

Współczynnik załamania światła: $r = 0,0001$

Zawartość mocznika: $r = 0,1\%$ (udział wagowy)

b) Odtwarzalność, R

Współczynnik załamania światła: $R = 0,0010$

Zawartość mocznika: $R = 1,0\%$ (udział wagowy)

7.5.8. Raport z badania

Raport z badania musi zawierać co najmniej następujące informacje:

- a) Rodzaj i oznaczenie badanego materiału;
- b) Przywołanie niniejszych Warunków Technicznych;
- c) Zastosowana metoda poboru próbki;
- d) Wyniki pomiarów wg pkt 7.5.6;
- e) Każde odchylenie od opisanej metody pomiarów;
- f) Data analizy.

7.6. OZNACZANIE GĘSTOŚCI

7.6.1. Zasada metody

Zasada polega na wyznaczeniu gęstości badanego roztworu.

7.6.2. Aparatura

- a) Cylinder o pojemności 250-500 ml;
- b) Aerometr 1,0-1,1 g/cm³.

7.6.3. Metoda oznaczania

Do cylindra o pojemności 250-500 ml wlać badany roztwór. Włożyć aerometr 1,0-1,1 g/cm³ o dokładności +/- 0,001.

7.6.4. Oznaczania wyników pomiaru

Na skali odczytać gęstość roztworu.

7.7. OKREŚLANIE ZASADOWOŚCI W PRZELICZENIU NA NH₃

7.7.1. Cel

Metoda określa zasadowość roztworu mocznika 32,5%, przeliczoną na amoniak w zakresie od 0,1% do 0,5% (wagowo).

7.7.2. Zasada

Miareczkowanie potencjometryczne wolnego amoniaku za pomocą wzorcowego kwasu solnego do punktu końcowego pH = 5,7.

7.7.3. Aparatura

- a) Waga analityczna, odczyt z dokładnością 0,1 mg;
- b) Automatyczna biureta;
- c) Potencjometr, odczyt z dokładnością 0,01 jednostki pH, wyposażony w kombinowaną elektrodę pH;

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

- d) Mieszadło magnetyczne;
- e) Zlewka 150 ml, typ wysoki;
- f) Cylinder miarowy 100 ml.

7.7.4. Odczynniki

Podczas analizy należy stosować odczynniki o stopniu czystości „do analizy” oraz wodę destylowaną albo dejonizowaną o przewodności mniejszej niż 0,5 mS/m.

- a) Kwas solny, $c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$;
- b) Roztwory buforowe:
 - wzorcowy roztwór buforowy, $\text{pH} = 4,008$;
 - wzorcowy roztwór buforowy, $\text{pH} = 9,180$;
 - wzorcowy roztwór buforowy, $\text{pH} = 8,00$.

7.7.5. Procedura

a) Zakłócenia

Amoniak może się tworzyć, jeżeli próbki 32,5% roztworu mocznika są magazynowane i transportowane przy temperaturze $> 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Amoniak może odparować z próbki, jeżeli pojemnik nie jest szczelnie zamknięty i jeżeli analiza opóźnia się z powodu przerw.

b) Sprawdzanie funkcji przyrządu

Prawidłowość funkcji systemu potencjometrycznego sprawdza się za pomocą wzorcowych roztworów buforowych przy $\text{pH} = 4,008$ i $\text{pH} = 9,180$.

System potencjometryczny należy sprawdzać codziennie za pomocą wzorcowego roztworu buforowego przy $\text{pH} = 8,00$.

c) Próba wstępna

Odważyć około 1g jednorodnej próbki z dokładnością do 0,05 g (dawka m_s) do zlewki o pojemności 150 ml, w której znajduje się około 100 ml dejonizowanej wody. Mieszając doprowadzić poprzez miareczkowanie (zużycie V) kwasem solnym (7.7.4.a) do wartości $\text{pH}=5,7$. Obliczyć stężenie amoniaku.

Podstawą określenia stężenia amoniaku jest odważenie do pomiarów następujących wielkości próbek:

Zawartość określona z próby wstępnej, w % (wagowo):	0,02	0,05	0,1	0,2 do 0,5
Masa dawki, w g:	10	5	2	1

d) Oznaczanie

Masę w g jednorodnej próbki określoną w próbie wstępnej należy odważyć z dokładnością 0,05 g (dawka próbki m_s) do zlewki o pojemności 150 ml, w której znajduje się około 100 ml dejonizowanej wody.

Mieszając doprowadzić poprzez miareczkowanie (zużycie V) kwasem solnym (7.7.4.a) do punktu końcowego $\text{pH} = 5,7$. Od $\text{pH} = 7,5$ do $\text{pH} = 5,7$ miareczkować powoli. Należy dokonać dwóch pomiarów.

7.7.6. Analiza

a) Obliczenie

Zasadowość, wyrażoną jako udział masowy amoniaku (NH_3) w %, obliczyć według następującego wzoru:

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

$$w(NH_3) = (V \cdot 0,017) / m_s$$

gdzie:

$w(NH_3)$ zasadowość, podawana jako udział masowy amoniaku, w %;

V zużycie kwasu solnego, w ml;

m_s dawka próbki, w g.

b) Wyrażanie wyników

Należy określić średnią arytmetyczną z dwóch pomiarów. Wynik podać z dokładnością do 0,01% (udział masowy).

7.7.7. Precyzja**a) Powtarzalność, r**

$r = 0,01\%$ (udział masowy) w zakresie od 0,1% do 0,5% (udział masowy)

b) Odtwarzalność, R

$R = 0,2 \times \bar{x} \%$ (udział masowy) w zakresie od 0,1% do 0,5% (udział masowy)

(\bar{x} :wartość średnia)

7.7.8. Raport z badania

Raport z badania musi zawierać co najmniej następujące informacje:

- Rodzaj i opis badanego produktu;
- Metodę badania;
- Wynik badania odpowiadający 7.7.6;
- Każde odchylenie, które wystąpiło podczas oznaczania;
- Wszystkie szczegóły operacji nie wymienionych w tym opisie;
- Datę badania.

7.8. OKREŚLANIE ZAWARTOŚCI BIURETU**7.8.1. Cel**

Metoda określa zawartość biuretu w 32,5% roztworze mocznika. Metodę stosuje się do roztworów mocznika o stężeniu wagowym biuretu od 0,1% do 0,5% (wagowo) metodą fotometryczną.

7.8.2. Zasada

Biuret w medium alkalicznym tworzy w obecności winianu potasowo – sodowego z dwuwartościową miedzią związek o kolorze fioletowym z maksimum absorpcyjnym przy 550 nm. Wartość absorpcji przy tej długości fali jest miarą stężenia biuretu w próbce.

7.8.3. Aparatura

- Waga laboratoryjna, odczyt z dokładnością 0,001g;
- Urządzenie do filtracji próżniowej z filtrem membranowym, wielkość porów 0,45 μm ;
- Spektrofotometr, odpowiedni do pomiarów przy długości fali 550 nm;

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

- d) Kuweta, $d = 5\text{cm}$;
- e) Kolby pomiarowe, 1 000 ml, 250 ml, 100 ml, 50 ml; zgodne z klasą A;
- f) Pipety, zgodne z klasą AS;
- g) Odparowalnik obrotowy;
- h) Termostat z łąznią.

7.8.4. Odczynniki

O ile nie podano inaczej, używać odczynników o stopniu czystości co najmniej „do analizy” oraz dejonizowanej wody i zagotowanej w celu usunięcia dwutlenku węgla.

- a) Roztwór węglanu potasu (nasycony w temperaturze otoczenia).
- b) Roztwór siarczanu miedzi. Rozpuścić w wodzie 15g siarczanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) i rozcieńczyć wodą do 1000 ml.
- c) Roztwór alkaliczny winianu potasowo – sodowego. W kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml rozpuścić 40g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody. Po schłodzeniu roztworu dodać 50g winianu potasowo – sodowego $\times 4 \text{H}_2\text{O}$ i dopełnić wodą do kreski. Roztwór nadaje się do użycia po 24 h.
- d) Roztwór wzorcowy biuretu (1 ml 0,8 mg biuretu). Do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml odważyć 800 mg czystego biuretu i dopełnić wodą do kreski. Przedtem biuret należy przez 3 h suszyć w temperaturze 105 °C. Jeżeli nie jest dostępny biuret o dostatecznej czystości, to produkt handlowy należy oczyścić przed utworzeniem krzywej kalibracyjnej.

Należy przy tym postępować następująco:

- Do zlewki, w której znajduje się 500 ml 25% wody amoniakalnej dodać około 50g biuretu i mieszać przez 15 min.
- Następnie biuret odfiltrować, wypłukać wodą pozbawioną amoniaku i wysuszyć.
- Na końcu ponownie wykrystalizować z etanolu.
- W tym celu biuret rozpuścić się w etanolu (100 ml/g biuretu), odparować do $\frac{1}{4}$ objętości, odfiltrować po schłodzeniu do 5 °C i wysuszyć w piecu próżniowym w temperaturze 80°C.
- Po wysuszeniu należy według 7.8.5.d sprawdzić czystość produktu poprzez określenie wielkości absorpcji określonej jego ilości.

Krok z powtórным wykrystalizowaniem z etanolu należy powtarzać, aż do momentu, gdy nie będzie już występować poprawa czystości.

7.8.5. Procedura**a) Zakłócenia**

W pomiarach spektrofotometrycznych stosować wyłącznie optycznie przezroczyste roztwory. Ewentualne istniejące materiały zmętniające usunąć przy pomocy filtracji próżniowej filtrem membranowym o wielkości porów 0,45 μm . Wolny amoniak lub jony amonowe tworzą z jonami miedzi barwny związek, który powoduje absorpcję przy 550 nm. Metodę stosuje się, jeżeli udział NH_3 lub NH_4 nie przekracza w próbce 500 mg/kg.

Przy wyższych wartościach zawartość amoniaku należy usunąć w następujący sposób: odważyć 50 g próbkę z dokładnością 0,001 g, dodać do 1000 ml kolby odparowalnika rotacyjnego i uzupełnić 15 ml roztworu węglanu potasu (7.8.4.a).

Obracać z prędkością 60 min^{-1} przez 1 h w ciepłej kąpieli wodnej o temperaturze 40 °C przy próżni od 2kPa do 3kPa. W tych warunkach powstaje objętość końcowa około 20 ml. Ilość tę należy przelać do kolby pomiarowej pojemności 250 ml i poddać dalszej obróbce jak opisano niżej.

b) Wykreślanie krzywej odniesienia

Do kolb pomiarowych pojemności 50 ml odmierzyć pipetą odpowiednio 2 ml, 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml i 25 ml wzorcowego roztworu biuretu (7.8.4.d), dodać wody by uzyskać całkowitą objętość mieszaniny wynoszącą około 25 ml. Dodać po 10 ml roztworu winianu potasowo – sodowego (7.8.4.c) oraz 10 ml roztworu siarczanu miedzi (7.8.4.b). Wstrząsnąć kolbą i pozostawić na 15 minut w termostacie w temperaturze 30 °C, w celu powstania

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

koloru. Równolegle do oznaczania należy przeprowadzić próbę zerową postępując według tej samej procedury i używając tych samych ilości wszystkich odczynników wykorzystanych do pomiaru.

Kolbę schłodzić, dopełnić i zmierzyć wartość absorpcji względem wody w 5cm kuwecie przy długości fali 550 nm. Do określenia wartości próbki zerowej do kolby pomiarowej pojemności 50 ml należy dodać po 10 ml roztworu winianu potasowo – sodowego (7.8.4.c) oraz roztworu siarczanu miedzi (7.8.4.b) i dopełnić do kreski. Zmierzyć wartość absorpcji względem wody w 5 cm kuwecie.

Z otrzymanych wartości wykreślić krzywą z wodą jako punktem odniesienia. W mierzonym zakresie stężeń krzywa ta musi być ściśle liniowa.

c) Określanie współczynnika

Na podstawie wartości absorpcji roztworów odniesienia określonych w 7.8.5.b obliczyć współczynnik:

$$F = \frac{\sum(m_{Bi})}{\sum(E)} = \frac{61,6}{\sum(E)}$$

gdzie:

F współczynnik kalibracyjny;

m_{Bi} dawka biuretu;

E wartość absorpcji;

Krzywą odniesienia i współczynnik określa się i dokumentuje raz w roku.

d) Sprawdzanie współczynnika

Współczynnik należy sprawdzać raz na tydzień poprzez jednopunktową kalibrację.

W tym celu należy wykonać pomiar według 7.8.5.b, z zastosowaniem 10 ml roztworu podstawowego (= 8 mg biuretu) (podwójne oznaczanie).

Współczynnik dzienny obliczyć w następujący sposób:

$$F_D = \frac{8}{E_1 - E_2}$$

gdzie:

F_D współczynnik dzienny;

E_1 wartość absorpcji roztworu odniesienia biuretu (wartość średnia z 2 pomiarów);

E_2 wartość ślepa odczynników.

Współczynnik dzienny powinien różnić się maksymalnie $\pm 5\%$ od współczynnika określonego według 7.8.5.c. Do pomiarów należy każdorazowo stosować aktualny współczynnik dzienny.

e) Pomiar próbki

Do kolby pomiarowej pojemności 250 ml odważyć około 100g próbkę z dokładnością 0,01 g i dopełnić wodą do kreski.

Do kolby pomiarowej pojemności 50 ml odmierzyć pipetą 10 ml tego roztworu, dodać 10 ml roztworu winianu potasowo – sodowego (7.8.4.c) i 10 ml roztworu siarczanu miedzi (7.8.4.b). Przez 15 min wygrzać w temperaturze 30 °C w celu wywołania koloru i po schłodzeniu dopełnić do kreski. Do określenia ewentualnej

ROZTWÓR MOCNIKA 32,5%

absorpcji własnej należy do kolby pomiarowej pojemności 50 ml odmierzyć pipetą następną 10 ml próbkę i zmierzyć wartość absorpcji.

Barwny roztwór mierzyć spektrofotometrem w 5 cm kuwecie przy 550 nm. Należy przeprowadzić podwójne oznaczenie. Wartość ślepą odczytników określić według 7.8.5.b. Wartość ślepą odczytników i próbki należy odjąć od wartości mierzonej.

7.8.6. Analiza

a) Obliczenia

$$w_{Bi} = \frac{(E_S - E_B) \times F_D \times 250}{m_S \times 10 \times 1000} \times 100$$

gdzie:

w_{Bi} zawartość biuretu, podawana w procentach wagowych %;

E_S wartość absorpcji próbki;

E_B wartość absorpcji dla próbki zerowej;

m_S dawka próbki, w g;

F_D współczynnik dzienny.

b) Wyrażanie wyników

Wynik podaje się z dokładnością do 0,01%.

7.8.7. Precyzja

a) Powtarzalność, r

$r = 0,01\%$ (udział wagowy)

b) Odtwarzalność, R

$R = 0,04\%$ (udział wagowy)

7.8.8. Raport z badania

Raport z badania musi zawierać co najmniej następujące informacje:

- Rodzaj i opis badanego produktu;
- Metodę badania;
- Wynik badania odpowiadający 7.8.6;
- Każde odchylenie, które wystąpiło podczas oznaczania;
- Wszystkie szczegóły operacji nie wymienionych w tym opisie;
- Datę badania.

7.9. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ALDEHYDU**7.9.1. Cel**

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

Metoda określa procedurę oznaczania zawartości związanego i wolnego aldehydu obliczanego jak formaldehyd w roztworze mocznika 32,5% o zawartości aldehydu w zakresie od 0,5 mg/kg do 10 mg/kg.

7.9.2. Zasada

Formaldehyd w mocnym roztworze kwasu siarkowego z kwasem chromotropowym tworzy purpurowy barwny kompleks o maksymalnej absorpcji przy 565 nm. Ten barwny kompleks jest odczytywany spektrofotometrycznie przy 565 nm i zawartość aldehydu jest oznaczana poprzez odniesienie do krzywej kalibracyjnej przygotowanej na podstawie wzorcowych roztworów formaldehydu.

UWAGA Metoda opisana oparta jest na metodzie nr 20062 z Official Methods of Analysis (Oficjalne metody analizy) Światowego Stowarzyszenia Chemików - Association of Official Analytical Chemists (AOAC) International.

7.9.3. Aparatura

- a) Waga analityczna o dokładności odczytu nie mniejszej niż 0,001g;
- b) Spektrofotometr z zakresem pomiarowym obejmującym 565nm z celą pomiarową 10-mm;
- c) Kolby pomiarowe;
- d) Pipety.

7.9.4. Odczynniki

- a) Do wszystkich badań należy używać substancji chemicznych klasy analitycznej.
- b) Kwas siarkowy, 96 % (m/m);
- c) Kwas chromotropowy (kwasu 4,5-dihydroksynaftaleno-2,7-disulfonowego sól sodowa lub kwasu 4,5-dihydroksynaftaleno-2,7-disulfonowego sól disodowa) w kwasie siarkowym o stężeniu 15% (m/m).

W celu sporządzenia tego roztworu należy dodać 41 ml kwasu siarkowego do 410 ml wody jednocześnie schładzając mieszaninę a następnie dodać 15 g kwasu chromotropowego i dobrze wymieszać.

UWAGA Jeżeli roztwór jest przechowywany w brązowej szklanej butelce, nadaje się on do użytku przez co najmniej 3 miesiące;

- d) Wzorcowy roztwór formaldehydu przygotowany w następujący sposób:

Do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml należy wlać od 6,5 g do 7 g roztworu formaldehydu o stężeniu 37% (m/m), dopełnić kolbę wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

Należy oznaczyć zawartość formaldehydu w roztworze, np. według metody określonej w normie ISO 9020;

Należy rozcieńczyć roztwór w stosunku 1:1 000. Napisać (umieścić etykietę z dokładną wartością stężenia formaldehydu w kolbie) dokładną wartość zawartości formaldehydu w kolbie (zawartość formaldehydu oznaczona w poprzednim kroku i podzielona przez 1 000).

7.9.5. Procedura

- a) Przygotowanie krzywej kalibracyjnej

Do serii siedmiu kolb pomiarowych należy wlać, odpowiednio, 0 ml, 0,2 ml, 0,5 ml, 1,0 ml, 2,0 ml, 5,0 ml i 10 ml wzorcowego roztworu formaldehydu i dodać wody tak, by uzyskać całkowitą objętość mieszaniny w kolbie wynoszącą około 10 ml. Dodać, jednocześnie mieszając, 1 ml roztworu kwasu chromotropowego, następnie dodawać stopniowo, w przeciągu 5 minut, 20 ml kwasu siarkowego. W trakcie dodawania kwasu siarkowego wzrost temperatury powinien przekroczyć 100 °C, co jest konieczne do zakończenia reakcji. Pozostawić kolbki w temperaturze pokojowej przez 15 minut bez dalszego dodatkowego schładzania.

Po ostudzeniu do temperatury pokojowej kolby należy dopełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać. Należy przeprowadzić pomiary fotometryczne przy długości fali 565 nm z wykorzystaniem kuwety pomiarowej 10 mm, względem wody jako roztworu odniesienia.

Od zmierzonych wartości absorbancji należy odjąć absorbancję próby zerowej i sporządzić krzywą kalibracyjną. W zakresie stężenia krzywa powinna być ściśle liniowa.

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

b) Określanie współczynnika kalibracyjnego

Współczynnik kalibracji powinien zostać obliczony według następującego wzoru:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^6 m_{\text{HCHO},i}}{\sum_{i=1}^6 (E_{1,i} - E_2)}$$

gdzie

F to współczynnik kalibracji (mg);

$m_{\text{HCHO},i}$ to masa formaldehydu i -tej próbki (ug);

$E_{1,i}$ to absorbancja i -tej próbki;

E_2 to absorbancja próby zerowej.

Oznaczanie krzywej kalibracyjnej i współczynnika kalibracji powinno być powtarzane co roku i powinno być udokumentowane.

c) Sprawdzanie metody

Co 3 miesiące metoda powinna zostać skontrolowana w następujący sposób:

Do serii trzech kolb pomiarowych o objętości 50 ml należy wlać 2 ml wzorcowego roztworu formaldehydu i dodać wodę tak, by uzyskać całkowitą objętość mieszaniny wynoszącą około 10 ml. Należy porównać wyniki z zawartością wzorcowego roztworu. Jeżeli odchylenie jest mniejsze lub równe 2 %, metoda jest gotowa do użycia. Jeżeli odchylenie jest większe niż 2 %, należy powtórzyć kontrolę. Jeżeli ponownie okaże się, że odchylenie jest większe niż 2 %, metody nie należy używać bez przygotowania nowej krzywej kalibracyjnej.

d) Pomiar próbki

W kolbie pomiarowej 50 ml należy odważyć z dokładnością do 0,01g od 5g do 10g próbki do badania i rozcieńczyć ją wodą do uzyskania całkowitej objętości mieszaniny wynoszącej około 10 ml. Dodać, jednocześnie mieszając, 1 ml roztworu kwasu chromotropowego, następnie dodawać stopniowo, w przeciągu 5 minut, 20 ml kwasu siarkowego. W trakcie dodawania kwasu siarkowego wzrost temperatury powinien przekroczyć 100°C, co jest konieczne do zakończenia reakcji. Należy pozostawić kolbę do odstania przez 15 minut w temperaturze pokojowej bez dalszego dodatkowego schładzania.

Równoległe do oznaczania należy przeprowadzić próbę zerową postępując według tej samej procedury i używając tych samych ilości wszystkich odczynników wykorzystanych do pomiaru.

Po ostudzeniu do temperatury pokojowej kolbę należy dopełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać. Należy przeprowadzić pomiary fotometryczne przy długości fali 565nm z wykorzystaniem kuwety pomiarowej 10mm, względem roztworu jako punktu odniesienia.

7.9.6. Analiza

a) Obliczenia

Zawartość aldehydu jest obliczana wzorem

$$w_A = \frac{(E_S - E_B) \times F}{m_S}$$

w_A to zawartość aldehydu (mg/kg);

E_S to absorbancja próbki;

E_B to absorbancja próby zerowej;

m_s jest masą użytej próbki (g);

F to współczynnik kalibracji (μg).

b) Wyrażanie wyników

Należy wyrazić wartość wyniku w zaokrągleniu do najbliższej części 0,1 mg/kg.

7.9.7. Precyzja

Dokładność metody została określona na drodze analizy statystycznej wyników próby pierścieniowej.

a) Powtarzalność, r

$r=0,14$ mg/kg

b) Odtwarzalność, R

$R=0,5 \times x$ (x = wartość średnia)

7.9.8. Raport z badania

Raport z badania musi zawierać co najmniej następujące informacje:

- rodzaj i opis badanego produktu;
- odniesienie do niniejszych Warunków Technicznych;
- wykorzystana metoda pobrania próbki;
- wynik badania;
- odchylenie od określonego trybu działania, jeżeli takowe wystąpiło;
- datę badania.

7.10. OZNACZANIE CZĄSTEK NIEROZPUSZCZALNYCH – METODA GRAWIMETRYCZNA

7.10.1. Cel

Oznaczanie cząstek nierozpuszczalnych w 32,5% roztworze mocznika.

7.10.2. Zasada

Próbkę filtruje się i pozostałość oznacza grawimetrycznie.

7.10.3. Aparatura

- Urządzenie filtrujące do filtracji próżniowej, odpowiednie do filtrów membranowych o średnicy 47mm do 50 mm;
- Filtr membranowy, wielkość porów 0,8 μm , mieszany ester celulozy;
- Membranowa pompa próżniowa;
- Wymrażarka / butelka Wolffa;
- Płytką Petriego z pokrywką, odpowiednia do przyjęcia filtra membranowego (np. 80mm x 15mm);
- Pinceta z płaską końcówką;
- Waga analityczna, odczyt z dokładnością 0,01mg lub lepszą;
- Waga, odczyt z dokładnością 0,01g lub lepszą;
- Zlewka, objętość nominalna 400 ml (typ wysoki, z podziałką objętości);
- Suszarka laboratoryjna, nastawiana na (105 ± 2) °C;

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

k) Eksykator, wypełniony środkiem suszącym;

UWAGA: Kwas siarkowy lub chlorek wapnia jako środek suszący nie są odpowiednie.

l) Szkło laboratoryjne ogólnego zastosowania.

7.10.4. Odczynniki

Dejonizowana woda, przewodność < 0,1 mS/m

7.10.5. Procedura

Próbka musi być całkowicie rozpuszczona i wolna od kryształów mocznika. W razie potrzeby przed dalszą obróbką próbkę należy podgrzać do temperatury maksimum 40 °C.

Używane do oznaczania filtry muszą być przepłukane wodą. W tym celu filtry umieścić w próżniowym urządzeniu filtracyjnym i przy użyciu około 100 ml wody, odessać tę wodę przez filtr. Następnie filtr wysuszyć w suszarce laboratoryjnej do stałej masy i przechowywać na płytkach Petriego (po jednym filtrze na każdej płytce) w eksykatorze. Bezpośrednio przed analizą filtry membranowe zważyć z dokładnością do 0,01mg.

UWAGA: Do ważenia filtry zawsze pozostają na poszczególnych płytkach Petriego.

W celu ujednorodnienia próbkę silnie wstrząsnąć. Bezpośrednio po tym, około 100 ml do 150 ml, odważone z dokładnością 0,01g, umieścić w 400 ml zlewce i dodać 200 ml wody. Dodawanie próbki pipetą podczas odważania jest niedopuszczalne.

Zmontować razem urządzenie filtracyjne i przygotowany filtr membranowy. Filtr bez uruchomionej próżni nawilżyć niewielką ilością wody (1 ml do 2 ml). W naczyniu filtracyjnym umieścić przygotowaną próbkę i ustawić próżnię tak aby próbka sprawnie została odessana przez filtr.

Zlewkę przepłukać pięcioma porcjami wody po około 30 ml do 50 ml. Roztwór z płukania również poddać na filtr (przepłukać naczynie na próbkę w urządzeniu filtracyjnym). Przed rozpoczęciem pierwszego płukania próbka powinna całkowicie przejść przez filtr (pozwolić filtrowi krótko pracować na sucho).

Urządzenie filtracyjne należy rozebrać a filtr wysuszyć do stałej masy w temperaturze 105 °C. Po schłodzeniu w eksykatorze do temperatury otoczenia filtr zważyć z dokładnością 0,01g.

Wskazówka: Całkowite wymycie resztek roztworu mocznika z filtra musi zostać stwierdzone z całą pewnością. Jeżeli stwierdzi się przyklejanie filtra do szklanego dna płytki Petriego, oznacza to niedostateczne wymycie filtra. Taki filtr należy odrzucić, a analizę powtórzyć.

7.10.6. Analiza

a) Obliczenia

$$w_{ins} = \frac{(m_{FR} - m_{FL})}{m_S} \times 1000$$

gdzie:

w_{ins} nie rozpuszczone cząstki, w mg/kg;

m_{FL} masa wysuszonego filtra pustego, w mg;

m_{FR} masa wysuszonego filtra z pozostałościami, w mg;

m_S dawka próbki, w g.

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

b) Wyrażanie wyników

Jako wynik obowiązuje wartość średnia z podwójnego oznaczania. Jeżeli różnica pojedynczej wartości wynosi więcej niż 25% najwyższej wartości, oznaczenie należy powtórzyć. Wynik zaokrąglić w sposób następujący:

< 10 mg/kg do 0,1 mg/kg

≥ 10 mg/kg do 1 mg/kg

Granica wykrywalności metody leży przy 1 mg/kg.

7.10.7. Precyzjaa) Powtarzalność, r

$r = 0,23 \times x$ (x = wartość średnia)

b) Odtwarzalność, R

$R = 0,38 \times x$ (x = wartość średnia)

7.10.8. Raport z badania

Raport z badania musi zawierać co najmniej następujące informacje:

- Rodzaj i opis badanego produktu;
- Metodę badania;
- Wynik badania odpowiadający 7.10.6;
- Każde odchylenie, które wystąpiło podczas oznaczania;
- Wszystkie szczegóły operacji nie wymienionych w tym opisie;
- Datę badania.

7.11. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI FOSFORANÓW - METODA FOTOMETRYCZNA**7.11.1. Cel**

Niniejsza metoda określa procedurę oznaczania całkowitej zawartości fosforu w przeliczeniu na fosforany w roztworze mocznika 32,5% w zakresie stężeń od 0,05 mg/kg do 10 mg/kg. Zwiększenie zakresu pomiaru jest możliwe poprzez zmianę wielkości próbki.

7.11.2. Zasada

Próbkę odparowuje się i spopiela z węglanem wapnia w celu mineralizacji związków fosforu.

Następnie próbkę rozpuszcza się w roztworze kwasu chlorowodorowego, w którym fosforany ulegają przekształceniu w ortofosforany.

Jony ortofosforanowe w środowisku kwaśnym reagują z jonami molibdenianowymi i antymonylowymi tworząc kompleks antymonylofosfomolibdenianowy.

Redukcja tego kompleksu kwasem askorbinowym prowadzi do powstania intensywnie zabarwionego kompleksu błękitu molibdenowego. Zabarwienie jest proporcjonalne do stężenia jonów ortofosforanowych.

7.11.3. Aparatura

- Waga analityczna o dokładności odczytu nie mniejszej niż 0,01g;
- Naczynie do spopielenia (z platyny lub szkła kwarcowego);

NOXy[®]

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

- c. Płyta grzewcza lub łaźnia piaskowa;
- d. Piec muflowy (700°C);
- e. Spektrofotometr (z zakresem pomiarowym obejmującym 800nm z celą pomiarową 1 cm);
- f. Kuwety pomiarowe ze szkła optycznego, 1 cm;
- g. Kolby miarowe szklane;
- h. Pipety jednomiarowe.

7.11.4. Odczynniki

- a) Woda demineralizowana o przewodności właściwej poniżej 0,1 mS/m;
- b) Węglan wapnia o czystości analitycznej;
- c) Kwas chlorowodorowy o stężeniu 25% (m/m);
- d) Kwas siarkowy o stężeniu 96 % (m/m);
- e) Kwas askorbinowy o czystości analitycznej;
- f) Heptamolibdenian amonowy tetrahydrat czystości analitycznej;
- g) Winian antymonylu potasu półhydrat;
- h) Roztwór kwasu askorbinowego o stężeniu 100 g/l. Należy rozpuścić 10 g kwasu askorbinowego w 100 ml wody.

UWAGA: Trwałość roztworu wynosi dwa tygodnie, jeżeli zostanie on umieszczony w lodówce. Roztwór ten może być używany dopóki pozostaje bezbarwny;

- i) Roztwór molibdenianu

Należy rozpuścić 13g heptamolibdenianu amonowego tetrahydrat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w 250 ml wody. Dodać 150 ml kwasu siarkowego jednocześnie schładzając i mieszając roztwór.

Rozpuścić 0,35g winianu antymonylu potasu półhydrat $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml wody i zmieszać z roztworem molibdenianu w kwasie siarkowym.

UWAGA: Trwałość całego roztworu wynosi dwa miesiące, jeżeli będzie on przechowywany w butelce z brązowego szkła.

- j) Potasu diwodorofosforan, KH_2PO_4 , o czystości analitycznej, suszony w temperaturze 105°C.

- k) Roztwór podstawowy fosforanu o stężeniu 200 mg/l.

Należy odważyć 286,6 mg diwodorofosforanu potasu, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 litra i rozpuścić go w wodzie. Dodać 2 ml kwasu siarkowego, dopełnić kolbę wodą do kreski i dobrze wymieszać.

UWAGA: Roztwór w zamkniętej szklanej butelce zachowuje trwałość przez co najmniej 3 miesiące.

- l) Roztwór podstawowy fosforanu o stężeniu 2 mg/l.

Z roztworu podstawowego należy sporządzić roztwór roboczy o stężeniu 2 mg/l przez rozcieńczenie go wodą w stosunku 1:100.

7.11.5. Procedura

- a) Przygotowanie krzywej kalibracyjnej

Do 5 kolb miarowych o pojemności 50 ml odmierzyć kolejno 0 ml, 1 ml, 2 ml, 5 ml i 10 ml roztworu roboczego (co odpowiada: 0 µg, 2 µg, 4 µg, 10 µg, 20 µg fosforanów) i uzupełnić wodą do około 40 ml. Następnie do każdej z kolb dodać 1 ml kwasu askorbinowego i 2 ml roztworu molibdenianu, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Roztwory mierzyć po 10-30 minut od przygotowania stosując próbkę zawierającą 0 µg fosforanów jako próbkę odniesienia. Każde stężenie powinno być 10 razy zmierzone.

- b) Obliczanie współczynnika kalibracji

Współczynnik kalibracji powinien zostać obliczony według następującego wzoru:

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

$$C = \frac{\sum_{i=1}^4 m_{\text{phosphate}, i}}{\sum_{i=1}^4 (E_{1,i} - E_2)}$$

gdzie

C to współczynnik kalibracji (μg);

$m_{\text{phosphate}, i}$ to masa fosforanu i -tej próbki (μg);

$E_{1,i}$ to absorbancja i -tej próbki;

E_2 to absorbancja próby zerowej.

c) sprawdzanie metody

- Wymagania:

Należy sprawdzić, czy metoda zapewnia uzyskanie prawidłowych wyników.

- Zasada:

Roztwór wzorcowy powinien być analizowany jak rutynowa próbka. Ilość fosforanów w roztworze wzorcowym jest wartością mierzoną, której należy dowieść.

- Wykonanie:

Do kolby miarowej o pojemności 50 ml odpipetować 5 ml roztworu roboczego, uzupełnić wodą do około 40 ml, a następnie dodać 1 ml kwasu askorbinowego i 2 ml roztworu molibdenianu, kolbę uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Pomiar należy wykonać trzykrotnie.

Metodę uznaje się za prawidłową, jeżeli zmierzone wartości różnią się poniżej $\pm 2\%$ w stosunku do podanych ilości fosforanu.

- Częstotliwość:

Takie badanie metody powinno być przeprowadzane co trzy miesiące.

d) Sprawdzanie krzywej kalibracyjnej

- Wymagania:

Należy w stałych odstępach czasu sprawdzać, czy nachylenie krzywej kalibracyjnej jest prawidłowe.

- Zasada:

Analizowane będą roztwory wzorcowe fosforanów a wyniki zostaną porównane do wartości z krzywej kalibracyjnej.

- Wykonanie:

Minimum trzy stężenia z zakresu pomiarowego krzywej kalibracyjnej powinny zostać oznaczone trzykrotnie.

Krzywa kalibracyjną uznaje się za ważną, jeżeli średnia wartość z obliczonych wartości różni się poniżej $\pm 2\%$ w stosunku do danego punktu krzywej kalibracyjnej. Jeżeli różnica jest większa, należy powtórzyć procedurę.

Jeżeli występowanie większych różnic zostanie potwierdzone, metoda analityczna do oznaczania zawartości fosforanu nie może być używana do czasu przygotowania nowej krzywej kalibracyjnej.

- Częstotliwość

Takie badanie krzywej kalibracyjnej powinno być przeprowadzane minimum raz na trzy lata.

e) Przygotowanie próbki

Próbka powinna być w pełni rozpuszczona i całkowicie pozbawiona kryształów mocznika. Jeżeli jest to wymagane, próbka przed dalszą obróbką powinna być podgrzana do $\leq 40^\circ\text{C}$.

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%
f) Rozkład

Należy odważyć około 100g (zapisać masę) przygotowanej próbki do naczynia do spopielenia i dodać 100 mg węgla wapnia. Położyć tak przygotowaną próbkę na płycie grzewczej i powoli ją wysuszyć. Następnie należy spopielić próbkę w piecu muflowym w temperaturze 700°C do momentu całkowitego rozkładu próbki. Należy ostudzić próbkę i do naczynia dodać 1 ml kwasu chlorowodorowego oraz od 20 ml do 30 ml wody. Gotować do momentu rozpuszczenia się pozostałości i usunięcia CO₂. Roztwór ilościowo przenieść do kolby pomiarowej, dopełnić kolbę wodą do kreski i dokładnie wymieszać.

g) Oznaczenie fotometryczne

Odpipetować pipetą jednomiarową do kolby pomiarowej o objętości 50 ml badany roztwór w objętości ≤40ml. Jeżeli użyta zostanie mniejsza ilość niż 40 ml należy rozcieńczyć ją wodą do momentu uzyskania 40 ml.

Mieszając dodać 1 ml kwasu askorbinowego i 2 ml roztworu molibdenianu, dopełnić kolbę wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Równolegle należy przygotować próbę zerową w ten sam sposób ale bez roztworu próbki.

Po upływie okresu od 10 do 30 minut należy oznaczyć absorbancję próbki i próby zerowej spektrofotometrem przy 800 nm.

7.11.6. Analiza

Zawartość fosforanu jest obliczana wzorem

$$w_P = \frac{(E_S - E_B) \times C \times V_S \times F_1}{V \times F_2 \times m_S}$$

Gdzie

w_P to zawartość fosforanu (mg/kg);

E_S to absorbancja próbki;

E_B to absorbancja próby zerowej.

C to współczynnik kalibracji (μg);

V_S to objętość rozłożonej próbki (ml);

F_1 to 1 000 (współczynnik zamiany z kg na g);

V to objętość próbki użytej do oznaczenia fotometrycznego (ml);

F_2 to 1 000 (współczynnik zamiany z mg na μg);

m_S jest masą roztworu mocznika (g).

Należy wyrazić wartość wyniku w zaokrągleniu do najbliższej części 0,01 mg/kg.

7.11.7. Precyzja

Zawartość fosforanu w_P mg/kg	Powtarzalność r mg/kg	Odtwarzalność R mg/kg
0,1 do 1	0,02	0,03

7.11.8. Sprawozdanie z badania

Minimalnym wymaganiem jest by sprawozdanie zawierało następujące dane:

ROZTWÓR MOCNIKA 32,5%

- a) rodzaj i opis badanego produktu;
- b) odniesienie do niniejszych warunków technicznych;
- c) wykorzystana metoda pobrania próbki;
- d) wynik badania;
- e) odchylenie od określonego trybu działania, jeżeli takowe wystąpiło, oraz
- f) datę badania.

7.12. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH (Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Zn) – Metoda ICP-OES**7.12.1. Cel**

Oznaczanie w r-rze mocznika 32,5% pierwiastków glin, wapń, chrom, miedź, żelazo, potas, magnez, sód, nikiel i cynk.

7.12.2. Zasada

Zawartość pierwiastków śladowych określa się przy pomocy plazmowo – optycznego spektrometru emisyjnego sprzężonego indukcyjnie (ICP-OES). Dla tej metody do kalibracji konieczna jest krzywa referencyjna dla każdego pierwiastka.

Można do wyboru stosować dwie różniące się metody analityczne:

Metoda A: Wypuszczenie i spopielenie roztworu mocznika (alternatywnie przy pomocy mikrofalowego pieca muflowego). Metoda ta wymaga więcej czasu niż metoda B, lecz osiąga się większą czułość.

Metoda B: Oznaczanie bezpośrednie przy rozcieńczaniu 1 : 5 (metoda prosta).

7.12.3. Aparatura

a) Wyposażenie laboratorium dla metody A

- Kolba pomiarowa pojemności nominalnej 100 ml, klasy A lub B. Można stosować kolby z tworzywa sztucznego lub ze szkła kwarcowego. Stosowanie kolb ze szkła borokrzemowego lub szkła Duran nie jest dozwolone;
- Piec muflowy: W szczególności regulator temperatury powinien umożliwiać programowanie zmian temperatury, a piec muflowy powinien być wyposażony w odsysanie gazów. Jeżeli nie jest dostępne odsysanie gazów, konieczny jest dodatkowo palnik gazowy;
- W razie potrzeby palnik Bunsena (Uwaga: Przy zbyt wysokich temperaturach spopielenia ułatwiają się w pierwszej kolejności pierwiastki alkaliczne potas i sód);
- Płyta grzewcza osiągająca temperaturę powierzchni 500 °C;
- Alternatywny mikrofalowy piec muflowy z odsysaniem i płytą ze szkła kwarcowego nad próbką;
- Waga analityczna; odczyt 0,1g lub lepszy;
- Miski ze szkła kwarcowego, pojemność nominalna \geq 100 ml. Nie należy używać misek platynowych; prowadzą one do занижonych wyników.

b) Wyposażenie laboratorium dla metody B

- Kolba pomiarowa pojemności nominalnej 100 ml, klasy A lub B z tworzywa sztucznego lub ze szkła kwarcowego. Stosowanie kolb ze szkła borokrzemowego lub szkła Duran nie jest dozwolone;
- Pipety o stałej pojemności 50 μ l, 100 μ l, 200 μ l, 500 μ l, 1000 μ l, 10 ml lub nastawne pipety z przesuwym tłoczkiem. Pipety muszą być wykalibrowane.

c) Przyrząd ICP-OES

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

Do doprowadzenia próbki potrzebny jest system rozpylania, który będzie w stanie zamienić w aerozol także wyższe frakcje soli (przepływ krzyżowy, szczelina V lub podobny). Zaleca się przewidzieć nawilżanie gazu ICP (argon).

W przypadku zastosowania automatycznego próbnika, pojemniki, igły i węże doprowadzające muszą być wykonane z polimerów (HDPE, PP, PTFE itd.). Zastosowanie pojemników ze szkła borokrzemowego lub szkła Durana, jak również igieł ze stali szlachetnej nie jest dozwolone.

7.12.4. Odczynniki

a) Zasady ogólne

Jeżeli nie podano inaczej, należy stosować chemikalia o stopniu czystości co najmniej „do analizy” oraz wodę destylowaną lub dejonizowaną, przewodność < 5 $\mu\text{S/cm}$.

b) Odczynniki dla metody A

- kwas azotowy (HNO_3), o stężeniu wagowym co najmniej 65%, stopień czystości „do analizy”, alternatywnie
- kwas solny (HCl), o stężeniu wagowym maksymalnie 37%, stopień czystości „do analizy”;
- certyfikowane standardowe roztwory ICP odpowiednich pierwiastków o stężeniu 1,000 g/l.

c) Odczynniki dla metody B

- mocznik o niewielkiej zawartości metali, np. „do celów biologicznych”;
- kwas azotowy (HNO_3), o stężeniu wagowym co najmniej 65%, stopień czystości „do analizy”, alternatywnie
- kwas solny (HCl), o stężeniu wagowym maksymalnie 37%, stopień czystości „do analizy”;
- standardowy roztwór ICP, $m = 1,000$ g/l każdego pierwiastka; można stosować dostępne w handlu certyfikowane standardowe roztwory ICP;
- wielopierwiastkowy roztwór standardowy, $m = 10$ mg/l każdego pierwiastka:

Z każdego standardowego roztworu ICP odpipetować 1000 μl i przenieść do kolby miarowej o pojemności 100 ml. Kolbę napełnić wodą i wstrząsnąć. Roztwór należy przygotować świeży na każdy dzień.

7.12.5. Procedura

a) Zakłócenia

Zaniżone wyniki badań mogą pojawić się na skutek rozbryzania materiału próbki przy spopieleniu lub przy zbyt wysokiej temperaturze przy spopieleniu wstępnym przy pomocy palnika Bunsena lub w piecu muflowym (szczególnie przy Na i K). Wyniki zawyżone mogą pojawić się poprzez wprowadzenie mineralnych cząstek stałych (np. materiału izolacji pieca). Należy przedsięwziąć odpowiednie środki w celu uniknięcia tego typu błędów.

Metoda A: Nie ma możliwości oznaczania pierwiastka P, ponieważ przy spopieleniu tworzą się polifosforany, które nie są rozpuszczalne.

Przy oznaczaniu bezpośrednim (metoda B) niektóre pierwiastki mogą zostać zakłócone przez kryształy zawierające węgiel. Zakłócenia mogą również wystąpić z powodu stosowanego systemu rozpylania. Jeżeli przy oznaczaniu bezpośrednim wystąpią problemy związane z przyrządami, próbka musi zostać przygotowana zgodnie z punktem 7.12.5b.

Pojemniki z tworzywa sztucznego (butelki do próbek, kolby pomiarowe itd.) mogą po swojej wewnętrznej stronie zawierać ślady oznaczanych pierwiastków, dlatego obowiązkowo należy je przed użyciem wyczyścić kwasem (HCl , HNO_3).

b) Przygotowanie próbki

- Przygotowanie próbki dla metody A

ROZTWÓR MOCNIKA 32,5%

Odważyć do miski kwarcowej 100 g próbki z dokładnością 0,1g. Roztwór powoli odparować do suchości na płycie grzewczej. Jeżeli próbka wysuszona jest na tyle, że nie grozi rozpryskanie, próbkę należy poddać całkowitemu spopieleniu w piecu muflowym, rozpoczynając od temperatury 350 °C i podnosząc ją w ciągu 2 h do 700 °C. Temperaturę 700 °C należy utrzymać co najmniej przez 30 min.

UWAGA: Jeżeli nie ma do dyspozycji pieca muflowego o regulowanej temperaturze z odsysaniem gazów, próbkę należy opalić płomieniem (wyciąg) i dopiero potem wyprażyć w piecu muflowym w temperaturze 700 °C.

W przypadku przygotowania próbki z użyciem mikrofalowego pieca muflowego stosuje się następujący program temperaturowy:

- Start w temperaturze pokojowej;
- Wzrost do 200 °C w ciągu 30 min;
- Utrzymać temperaturę 200 °C przez 10 min;
- Wzrost do 700 °C w ciągu 120 min;
- Utrzymać temperaturę 700 °C przez co najmniej 30 min.

Po schłodzeniu do temperatury otoczenia pozostałość należy rozpuścić w 5 ml kwasu azotowego (lub kwasu solnego) i 20 ml wody przez podgrzanie. Roztwór należy porcjami wprowadzić do kolby pomiarowej pojemności 100 ml. Po schłodzeniu do temperatury otoczenia kolbę pomiarową należy dopełnić wodą do kreski i wstrząsnąć.

- Przygotowanie próbki dla metody B

Przy zastosowaniu odpowiedniego rozpylacza oraz spektrometru o wystarczająco niskiej czułości dla poszczególnych pierwiastków, próbki należy przygotować w następujący sposób:

Odważyć 20g próbki z dokładnością 0,01g do kolby pomiarowej pojemności 100ml. Dodać w kolejności około 50 ml wody i 5 ml kwasu azotowego (lub kwasu solnego), dopełnić kolbę pomiarową wodą do kreski i roztwór wymieszać.

c) Wykonanie krzywej odniesienia

Częstość zdejmowania krzywej odniesienia ustala się w zależności od użytego spektrometru (odpowiednio do zaleceń i wytycznych producenta przyrządu). Do kontroli i korygowania dryftu krzywej odniesienia powinno się każdego dnia roboczego mierzyć najniższe i najwyższe wartości wzorcowe. Zaleca się stężenia pierwiastków według tablicy 3 i 4.

Intensywności poszczególnych pierwiastków poprzez krzywą odniesienia przeliczane są na stężenia za pomocą programu komputerowego ICP.

Tablica 3 obowiązuje dla metody A.

Tablica 3

Roztwór	Stężenie pomiarowe pierwiastka mg/l	Dodatek kwasu ml/l
0	0	50
1	0,010	
2	0,030	
3	0,100	
4	0,300	
5	1,000	
6	5,000	

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

Tablica 4 obowiązuje dla metody B.

Tablica 4

Roztwór	Stężenie pomiarowe pierwiastka mg/l	Dodatek kwasu ml/l	32,5% roztwór mocznika ml/l
0	0	50	200
1	0,005		
2	0,010		
3	0,020		
4	0,050		
5	0,100		
6	0,200		
7	0,500		

d) Oznaczanie

Przeprowadza się podwójne oznaczenie.

Dla pomiarów emisji właściwe są długości fal według Tablicy 5:

Tablica 5

Pierwiastek		Długość fali Nm
Wapń	Ca	396,85 lub 317,93 lub 393,37
Chrom	Cr	205,56 lub 267,72
Żelazo	Fe	259,94 lub 239,56
Potas	K	766,49
Miedź	Cu	324,75 lub 327,39
Magnez	Mg	279,55 lub 285,21
Sód	Na	588,99 lub 589,59
Nikiel	Ni	352,45 lub 231,60 lub 227,07 lub 221,65
Cynk	Zn	213,85

ROZTWÓR MOCZNIKA 32,5%

		lub 206,20
		lub 202,55
Glin	Al	396,15
		lub 394,40
		lub 167,08

Pomiary należy przeprowadzić co najmniej trzykrotnie, przy czym po każdej zmianie próbki należy dotrzymać wystarczający czas przepłukania. Do przepłukania pomiędzy pomiarami proponuje się 3% kwas azotowy (lub kwas solny).

7.12.6. Analiza
a) Obliczenia

Wartości mierzone w mg/l ostatecznie przeliczyć na jednostki (mg/kg).

b) Wyrażanie wyników

Jako wynik podać średnią arytmetyczną dwukrotnego oznaczania. Wyniki należy podać z dokładnością do dwóch miejsc znaczących.

7.12.7. Precyzja

Dokładności, podane w tablicy 6 obowiązują dla obu metod przygotowania próbek.

Tablica 6

Pierwiastek	Powtarzalność <i>r</i> mg/kg	Porównywalność <i>R</i> mg/kg
Ca	0,02	0,1 x x
Fe	0,01	0,3 x x
Cu	0,01	0,2 x x
Zn	0,01	0,3 x x
Cr	0,01	0,3 x x
Ni	0,01	0,3 x x
Mg	0,02	0,3 x x
Na	0,03	0,5 x x
K	0,03	0,5 x x
Al	0,02	0,3 x x
x = wartość średnia		

7.12.8. Raport z badania

Raport z badania musi zawierać co najmniej następujące informacje:

- Rodzaj i opis badanego produktu;
- Metodę badania;
- Wynik badania odpowiadający 7.12.6;
- Każde odchylenie, które wystąpiło podczas oznaczania;
- Wszystkie szczegóły operacji nie wymienionych w tym opisie;

ROZTWÓR MOCNIKA 32,5%

f) Datę badania.

7.13. OZNACZANIE IDENTYCZNOŚCI przy pomocy spektrometrii FTIR**7.13.1. Cel**

Metoda określa identyczność próbek 32,5% roztworu mocznika. Wszystkie wodne roztwory mocznika o stężeniu >10 % wagowo dają widmo o takim samym charakterystycznym paśmie.

Przy pomocy tej metody próbkę 32,5% roztworu mocznika porównuje się ze znanym wzorcem mocznika i stwierdza „identyczność” lub „nieidentyczność”. Różnic w stężeniach lub obecności zanieczyszczeń nie da się tą metodą stwierdzić.

7.13.2. Zasada

Przy prześwietleniu cienkiej warstwy roztworu mocznika, promienie podczerwone absorbowane są w charakterystyczny sposób, a zaobserwowane widmo pozwala na identyfikację mocznika. Alternatywnie można stosować odpowiednią technikę ATR (zmniejszone odbicie całkowite)

7.13.3. Aparatura

a) Spektrometr FTIR lub każdy inny odpowiedni spektrometr, który jest w stanie zapisać widmo w zakresie od 600 cm^{-1} do 4 000 cm^{-1} , wybrana rozdzielczość powinna wynosić co najmniej 4 cm^{-1} , lub być lepsza;

b) Kuwety, które są odpowiednie do wodnych roztworów, np. z KRS5 (TlBr/TlJ), ZnSe itp. Grubość warstwy około 100 μm . Alternatywnie można stosować technikę ATR odpowiednią do każdej próbki w stanie ciekłym.

UWAGA: Ostrożnie przy posługiwaniu się bardzo trującym materiałem KRS5.

7.13.4. Procedura

Próbkę do badania należy wprowadzić do kuwety bez pęcherzyków powietrza. Stosować kuwety do zapisania podczerwonego widma absorpcyjnego przy przechodzeniu promieni w spektrometrze FTIR. Alternatywnie próbkę można umieścić na kryształ ATR.

Otrzymane widmo podczerwone porównać z widmem referencyjnym znanego 32,5% roztworu mocznika i ocenić wizualnie.

7.13.5. Wyrażanie wyników

Jako wynik badania podaje się zwrot jak niżej:

Tak, tzn. „identyczna z wzorcem porównawczym”

Nie, tzn. „nie identyczna z wzorcem porównawczym”

7.14. OCENA WYNIKÓW BADAŃ

Partię produktu należy uznać za zgodną z wymaganiami Warunków Technicznych, jeżeli wyniki badań odpowiadają wymaganiom w Tablicy 1.

8. ODWOŁANIA

Normy i dokumenty związane:

- Norma ISO 22241-1/-2/-3/-4
- Opis procedury analitycznej INS

9. INFORMACJE DODATKOWE

WT-2015/ZA-30 zastępują WT-2014/ZA-30