

RSM®S BioShot

1. PRZEDMIOT WARUNKÓW TECHNICZNYCH

Przedmiotem Warunków Technicznych jest wodny roztwór saletrzano-mocznikowy z siarką (PFC 1(C)(I)(b)(i): Prosty płynny nieorganiczny nawóz makroskładnikowy), otrzymywany na bazie roztworów azotanu amonu, mocznika i tiosiarczanu amonu. Zawiera dodatek cukrów.

2. WYMAGANIA

2.1. WYMAGANIA OGÓLNE

RSM®S BioShot jest cieczą o barwie od jasnobrązowej do ciemnobrązowej.

RSM®S BioShot spełnia wymagania ustanowione w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r.

2.2. WYMAGANIA SZCZEGÓŁOWE

Według Tabeli 1.

Tabela 1

Lp.	Wymagania		Jednostka	Wartość
1.	Zawartość azotu całkowitego		% (m/m)	26,0
2.	Zawartość azotu amonowego		% (m/m)	7,6
3.	Zawartość azotu amidowego (mocznikowego)		% (m/m)	12,2
4.	Zawartość azotu azotanowego		% (m/m)	6,2
5.	Zawartość siarki rozpuszczalnej w wodzie w przeliczeniu na SO ₃		% (m/m)	7,5
6.	Zawartość cukru całkowitego w przeliczeniu na sacharozę*	min.	% (m/m)	0,4
7.	Zawartość biuretu	max	% (m/m)	0,5

* parametr gwarantowany przez producenta, określany na podstawie badania zawartości węgla organicznego.

7,5% tritlenku siarki (SO₃) rozpuszczalnego w wodzie odpowiada 3,0% siarki (S) rozpuszczalnej w wodzie.

Dopuszczalne tolerancje zawartości składników pokarmowych zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r.

3. ELEMENTY OZNAKOWANIA

Oznakowanie opakowania RSM®S BioShot musi być umieszczone w miejscu widocznym, pozostawać nieusuwalne oraz wyraźnie czytelne (dotyczy pojemników DPPL).

Oznakowanie opakowania jest zgodne z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin.

Do każdej partii produktu nawozowego przewożonego luzem należy dołączyć dokument towarzyszący.

Oznakowanie opakowania nawozowego oraz dokument towarzyszący zawierają informacje zgodne z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r.

Oznakowanie opakowania zawierać może inne elementy wynikające ze specyfiki produktu lub rodzaju opakowania.

RSM®S BioShot

4. PAKOWANIE

RSM®S BioShot może być dostarczany do odbiorcy w opakowaniach następującego rodzaju:

- cysterny kolejowe lub autocysterny;
- opakowania DPPL 1000 litrów;
- inne opakowania po uzgodnieniu z odbiorcą.

5. PRZECHOWYWANIE

RSM®S BioShot należy przechowywać w zamkniętych zbiornikach z odpowietrzeniem, wykonanych ze stali, tworzyw sztucznych lub odpowiednio zabezpieczonego betonu. Nie dopuszcza się stosowania metali kolorowych lub ich stopów. Pompy i rurociągi, którymi przetłaczany jest RSM®S BioShot powinny być wykonane z materiałów odpornych na jego działanie, np. stali lub tworzyw sztucznych. Na zbiornikach powinien być umieszczony napis podający nazwę produktu. Każdy punkt magazynowy powinien być zaopatrzony w instrukcję obsługi jego urządzeń.

RSM®S BioShot należy przechowywać w temperaturze wyższej od temperatury początku krystalizacji, tj. $(-20)^{\circ}\text{C}$.

Dostęp do wszystkich powierzchni magazynowych, zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz, powinien być dozwolony wyłącznie dla osób upoważnionych.

6. TRANSPORT

RSM®S BioShot nie podlega przepisom transportowym RID/ADR/IMDG dotyczącym przewozu towarów niebezpiecznych.

W trakcie transportu produkt należy chronić przed ochłodzeniem poniżej temperatury początku krystalizacji tj. $(-20)^{\circ}\text{C}$.

7. BADANIA

7.1. PROGRAM BADAŃ

Według Tabeli 2.

Tabela 2

Lp.	Rodzaj badań	Opis badań wg
1.	Oznaczenie zawartości azotu całkowitego	7.4.
2.	Oznaczenie zawartości azotu amonowego	7.5.
3.	Oznaczenie zawartości azotu amidowego (mocznikowego)	7.6.
4.	Oznaczenie zawartości azotu azotanowego	7.7.
5.	Oznaczenie siarki rozpuszczalnej w wodzie w przeliczeniu na SO_3	7.8.
6.	Oznaczenie zawartości cukru całkowitego w przeliczeniu na sacharozę	7.9.
7.	Oznaczanie zawartości biuretu	7.10.

RSM®S BioShot

7.2. WIELKOŚĆ PARTII

Partia nie powinna zawierać więcej niż 10000 t produktu nawozowego RSM®S BioShot.

7.3. POBÓR PRÓBEK

Przyrządy do pobierania próbek powinny być wykonane z materiałów nie wpływających na właściwości produktu. Próbkę pierwotną należy pobierać próbnikiem lub czerpakiem ręcznym.

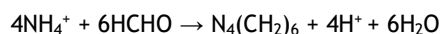
7.4. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI AZOTU CAŁKOWITEGO

Wykonać zgodnie z PN-EN 15750:2009.

7.5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI AZOTU AMONOWEGO

Zasada metody:

W metodzie wykorzystuje się reakcję pomiędzy jonami amonowymi i formaldehydem w środowisku obojętnym, zachodzącą zgodnie z równaniem chemicznym:



Powstające w równoważnej ilości jony wodorowe odmiareczkowane są mianowanym roztworem wodorotlenku sodu. Na podstawie objętości zużytego roztworu NaOH oblicza się zawartość azotu amonowego w badanej próbce.

Aparatura i przyrządy:

- Waga analityczna umożliwiająca ważenie z dokładnością do 0,0001 g.
- Biureta o pojemności 25 ml;
- Kolba miarowa o pojemności 250 ml;
- Pipeta jednomiarowa o poj. 50 ml;
- Pipeta wielomiarowa o poj. 10 ml;
- Kolba Erlenmeyera z szeroką szyją o pojemności 250 ml.

Odczynniki i roztwory:

- Roztwór mianowany wodorotlenku sodu o $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/dm}^3$.
- Fenoloftaleina.
- Formaldehyd, roztwór wodny 36-38%, cz.d.a., zobojętniony w następujący sposób:
Do zlewki szklanej o pojemności 600 ml wlać około 400 ml roztworu formaldehydu, dodać kilka kropel roztworu fenoloftaleiny oraz kroplami, mianowany roztwór NaOH o $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/dm}^3$, do pojawienia się blad różowego zabarwienia. Roztwór przenieść do szczelnie zamykanej butelki szklanej i przechowywać w temperaturze pokojowej.

Wykonanie oznaczenia:

Odważyć z dokładnością do 0,0001 g około 2,5-3 g badanego roztworu nawozu przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 ml, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.

Do kolby Erlenmeyera odpipetować 50 ml otrzymanego roztworu, dodać kilka kropel roztworu fenoloftaleiny i 10 ml roztworu formaldehydu. Mieszając, miareczkować zawartość mianowanym roztworem NaOH do uzyskania lekko różowego zabarwienia.

Obliczenie wyników:

RSM[®]S BioShot

Zawartość azotu amonowego w badanej próbce obliczyć ze wzoru:

$$\% N_{NH_4} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \cdot 7}{m}$$

gdzie:

- $\% N_{NH_4}$ - zawartość azotu amonowego w badanym nawozie, %,
 V_{NaOH} - objętość roztworu NaOH zużyta na miareczkowanie próbki, ml,
 C_{NaOH} - stężenie mianowanego roztworu NaOH, mol/dm³,
7 - współczynnik przeliczeniowy uwzględniający rozcieńczenie i masę molową azotu,
m - masa odważki, g.

7.6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI AZOTU AMIDOWEGO (MOCZNIKOWEGO)

Zasada metody:

Azot amidowy oznaczany jest metodą spektrofotometryczną wg Barrenscheena. Metoda polega na pomiarze absorbancji barwnego roztworu kompleksu utworzonego w wyniku reakcji mocznika z p-dimetyloaminobenzaldehydem (p-DMABA) w środowisku kwaśnym. Pomiar absorbancji dokonuje się przy długości fali 420 nm.

Aparatura i przyrządy:

- Waga analityczna umożliwiająca ważenie z dokładnością do 0,0001 g;
- Kolby miarowe o pojemności 50 i 250 ml;
- Pipeta jednomiarowa o poj. 5 ml;
- Pipeta wielomiarowa o poj. 10 ml;
- Kuwety szklane lub kwarcowe o grubości warstwy 10mm;
- Spektrofotometr odpowiedni dla widzialnego zakresu widma. Spektrofotometr należy przygotować do pracy i obsługiwać go zgodnie z fabryczną instrukcją obsługi. Jeżeli instrukcja obsługi nie przewiduje inaczej, aparat należy uruchomić na co najmniej 30 minut przed rozpoczęciem pomiarów w celu jego ustabilizowania.

Odczynniki i roztwory:

- p-dimetyloaminobenzaldehyd (p-DMABA), cz.d.a.;
- Roztwór p-dimetyloaminobenzaldehydu (p-DMABA):
Odważyć 20 g p-DMABA cz.d.a., przenieść ilościowo do kolby miarowej pojemności 1000 ml, dodać 80 ml stężonego kwasu solnego, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać;
- Kwas chlorowodorowy ($d_{20}=1,18$ g/ml) cz.d.a.;
- Mocznik cz.d.a.;
- Roztwór wzorcowy mocznika o stężeniu 10 mg/ml:
Odważyć 5,0000 g mocznika cz.d.a., po czym przenieść ilościowo do kolby miarowej pojemności 500 ml, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać.

Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 50 ml, odmierzyć kolejno 0; 0,5; 1; 1,5; 2 i 2,5 ml roztworu wzorcowego mocznika, dodać po 10 ml roztworu p-DMABA, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Otrzymane roztwory zawierają odpowiednio 0; 5; 10; 15; 20 i 25 mg mocznika/50 ml. Po 20 minutach zmierzyć absorbancję roztworów przy długości fali 420 nm. Wyzerować na ślepą próbę. Z otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową w układzie absorbancja- stężenie. Obliczyć współczynnik

RSM[®]S BioShot

korelacji krzywej kalibracyjnej. Krzywą kalibracyjną można uznać za poprawnie wykonaną, jeżeli współczynnik korelacji wynosi powyżej 0,998 przy dopasowaniu prostoliniowym.

Wykonanie oznaczenia:

Odważyć z dokładnością do 0,0001 g około 2,5 - 3 g badanego nawozu, umieścić próbę w kolbie miarowej o pojemności 250 ml, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. Następnie pobrać pipetą jednomiarową 5 ml badanego roztworu próbki i przenieść do kolby miarowej o pojemności 50 ml. Dodać 10 ml roztworu p-DMABA, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Po 20 min. zmierzyć absorbancję roztworu w taki sam sposób, jak w przypadku roztworów wzorcowych. Z krzywej kalibracyjnej odczytać zawartość mocznika w mg $(\text{NH}_2)_2\text{CO}/50 \text{ ml}$.

Obliczenie wyników:

Zawartość azotu amidowego obliczyć według wzoru:

$$\% N_{\text{NH}_2} = \frac{A \cdot 2,333}{m}$$

gdzie:

- $\% N_{\text{NH}_2}$ - zawartość azotu amidowego w badanym nawozie, %,
- A - zawartość mocznika odczytana z krzywej wzorcowej, mg/50ml,
- 2,333 - współczynnik przeliczeniowy uwzględniający rozcieńczenie i zawartość azotu amidowego w moczniku,
- m - odważka badanej próbki, g.

7.7. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI AZOTU AZOTANOWEGO

Zasada metody:

Niniejszy przepis określa metodę oznaczania zawartości azotu azotanowego metodą potencjometryczną.

Azot azotanowy oznaczany jest z rozcieńczonego roztworu wodnego badanej próbki poprzez pomiar stężenia azotanów za pomocą elektrody jonoselektywnej w oparciu o kalibrację zewnętrzną.

Aparatura i przyrządy:

- Waga analityczna umożliwiająca ważenie z dokładnością do 0,0001 g.
- Kolby miarowe o pojemności 100, 250, 1000 ml.
- Pipeta jednomiarowa o pojemności 50 ml.
- Pipeta wielomiarowa o pojemności 10 ml.
- Mieszadło magnetyczne.
- Potencjometr lub jonometr o rozdzielczości 0,1mV, wyposażony w zestaw elektrod:
 - elektroda jonoselektywna azotanowa
 - elektroda referencyjna chlorosrebrowa z podwójnym kluczem elektrolitycznym lub chlorosrebrowa elektroda referencyjna zawierająca jako układ odniesienia półogniwo Ag/AgCl , zanurzone w nasyconym roztworze chlorku potasu wysyconym chlorkiem srebra.

Roztwór pośredni elektrody odniesienia przystosowany do współpracy z elektrodą jonoselektywną to w przypadku oznaczania jonów NO_3^- 0,5 M K_2SO_4 .

Odczynniki i roztwory:

- Azotan sodu, cz.d.a.;

RSM[®]S BioShot

- Siarczan amonu, cz.d.a.;
- Siarczan amonu, roztwór zawierający 7,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w 100 ml roztworu, (2);
- Roztwór wzorcowy azotu azotanowego o $c(\text{N}_{\text{NO}_3})=1000 \text{ mg/dm}^3$:
Rozpuścić 6,0707 g NaNO_3 cz.d.a. wysuszonego w temperaturze 110°C w czasie 3 h, w kolbie miarowej o pojemności 1000 ml, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. Termin ważności 3 miesiące. (1)

Przygotowanie skali wzorców

Do pięciu kolb miarowych o pojemności 100 ml dodać kolejno: 10, 15, 20, 30, i 40 ml roztworu podstawowego azotanów (1), co odpowiada stężeniu azotu azotanowego: 100, 150, 200, 300 i 400 $\text{mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$. Termin ważności 1 tydzień. Następnie do każdej kolby dodać po 4 ml roztworu siarczanu amonu (2), uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.

Stosując jonometr skalibrować aparat w jednostkach stężenia ($\text{mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$), używając przygotowanych roztworów wzorcowych, a następnie odczytać stężenie azotu azotanowego w badanych próbkach.

Po wykonaniu pomiaru serii próbek należy sprawdzić poprawność pomiaru przez odczyt wartości stężenia środkowego punktu krzywej kalibracyjnej- roztwór wzorcowy o stężeniu $200 \text{ mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$. Wyniki serii pomiarów należy uznać za prawidłowe, jeżeli uzyskany wynik dla roztworu wzorcowego mieści się w granicach $194 - 206 \text{ mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$. W przypadku większej różnicy należy powtórzyć pomiar kontrolny. Jeżeli wynik pomiaru ponownie jest niezadowalający należy sporządzić nową krzywą kalibracyjną i powtórzyć całą serię pomiarów, sprawdzając na koniec środkowy punkt krzywej jak powyżej.

Wykonanie oznaczenia:

- Odważyć z dokładnością do 0,0001 g około 2,5 - 3 g badanego nawozu do kolby miarowej poj. 250 ml, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.
- Z przygotowanego roztworu próbki pobrać pipetą 50 ml do kolby miarowej poj. 100 ml, dodać 4 ml roztworu siarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.
- Odczytać za pomocą jonometru zawartość azotu azotanowego (mg/dm^3).

Obliczenie wyników:

Zawartość azotu azotanowego obliczyć według wzoru:

$$\% \text{N}_{\text{NO}_3} = \frac{c}{20 \cdot m}$$

gdzie:

- $\% \text{N}_{\text{NO}_3}$ - zawartość azotu azotanowego w badanym nawozie, %,
- C - odczytana lub obliczona zawartość azotu azotanowego, mg/dm^3 ,
- 20 - współczynnik przeliczeniowy uwzględniający rozcieńczenie,
- m - odważka badanej próbki, g.

7.8. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI ROZPUSZCZALNEJ W WODZIE W PRZELICZENIU NA SO_3

Wykonać zgodnie z PN-EN 15926:2011 i PN-EN 15749:2023-01 METODA A.

7.9. OZNACZANIE CUKRU CAŁKOWITEGO W PRZELICZENIU NA SACHAROZĘ

Zawartość cukru całkowitego oznaczana jest na podstawie pomiaru sumarycznej zawartości węgla organicznego pochodzącego z materii rozpuszczonej lub zawieszanej w roztworze.

RSM[®]S BioShot

Aparatura

- analizator do oznaczania całkowitego węgla organicznego, zakres 0÷1000 ppm;

Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie wykonać w badanej próbce za pomocą analizatora, zgodnie z instrukcją obsługi tego aparatu.

7.10. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI BIURETU (METODA CHROMATOGRAFICZNA)

Zasada metody

Metoda polega na rozdzieleniu próbki na kolumnie chromatograficznej, a następnie wykryciu jej przez detektor. Sygnał z detektora jest rejestrowany w postaci piku chromatograficznego. Ilościowe oznaczenie biuretu metodą krzywej wzorcowej z wykorzystaniem pola powierzchni pików wzorca i próbki.

Sprzęt

- Chromatograf cieczowy
- Detektor UV VIS
- Kolumna chromatograficzna C-18 3µm 4,6x150 mm
- Komputer
- Zestaw do sączenia
- Kolby miarowe o poj. 50, 10 ml kl. A
- Pipety jednomiarowe o poj. 5, 10 ml
- Strzykawki jednorazowe o poj. 2 ml
- Filtry strzykawkowe GHP 0,2-0,45 µm
- Fiolki szklane
- Membrany filtracyjne - sączki miliporowe 0,2 µm

Odczynniki:

- Acetonitryl o czystości dla HPLC
- Wzorzec biuretu o wysokiej czystości
- Woda zdemineralizowana świeżo przesączona

Uruchomienie chromatografu

Chromatograf, detektor, program komputerowy przygotować i uruchomić zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia.

Przygotować wzorce:

- biuret wysuszyć w temp 105 °C przez 2 godz.;
- odważyć z dokładnością analityczną biuret, bezpośrednio do kolbek o poj. 100 ml:

kolbka 1: 10 mg - wzorzec 1*,
kolbka 2: 5 mg - wzorzec 2,
kolbka 3: 10 mg - wzorzec 3,
kolbka 4: 20 mg - wzorzec 4.

RSM®S BioShot

W każdej kolbce rozpuścić biuret używając świeżo przesączonej wody zdemineralizowanej, uzupełnić do kreski, przykryć korkiem, wymieszać.

* Z wzorca 1 pobrać 10 ml do kolbki o poj. 100 ml, uzupełnić wodą, wymieszać, odpowiednią ilość przenieść do fiołki, zakręcić korkiem i wstawić na karuzelę.

Pozostałe wzorce: rozpuścić, uzupełnić do kreski wodą, wymieszać przenieść bezpośrednio bez rozcieńczania do fiolek i wstawić na karuzelę, aby wykonać oznaczenia użyć programu komputerowego zintegrowanego z chromatografem.

Wykonanie analizy

Odważyć 15 g z dokładnością 0,0002 g próbki zawierającej biuret. Przenieść ilościowo do kolbki o poj. 100 ml i uzupełnić do kreski wodą zdemineralizowaną uprzednio przesączoną. Wymieszać.

Z kolbki pobrać pipetą jednomiarową 10 ml badanego roztworu i przenieść do kolbki na 100 ml i ponownie uzupełnić przesączoną wodą zdemineralizowaną do kreski. Przykryć korkiem i wymieszać. Pobrać strzykawką jednorazową o poj. 2 ml i przesączyć przez filtr strzykawkowy do fiołki. W karuzeli umieścić fiołki z badaną próbką.

Wykonać oznaczenie wykorzystując oprogramowanie systemowe. Obliczenia i wyniki zawarte są w programie komputerowym.

7.11. OCENA WYNIKÓW BADAŃ

Partię RSM®S BioShot należy uznać za zgodną z WT, jeżeli wyniki badań odpowiadają wymaganiom w Tabeli 1. Zgodność wyników badań z wymaganiami z Tabeli 1 potwierdzona jest *Świadectwem Kontroli Jakości*.

8. ODWOŁANIA

- PN-EN 15750:2009 Nawozy. Oznaczanie zawartości azotu całkowitego w nawozach zawierających wyłącznie azot azotanowy, amonowy i amidowy dwoma różnymi metodami.
- PN-EN 15926:2011 Nawozy. Ekstrakcja siarki rozpuszczalnej w wodzie, występującej w różnych postaciach.
- PN-EN 15749:2023-01 Nawozy. Oznaczanie zawartości siarczanów trzema różnymi metodami.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 z późniejszymi zmianami.

9. INFORMACJE DODATKOWE

Nie dotyczy.