

1. PRZEDMIOT WARUNKÓW TECHNICZNYCH

Przedmiotem Warunków Technicznych jest wodny roztwór saletrzano-mocznikowy (PFC 1(C)(I)(b)(i): Prosty płynny nieorganiczny nawóz makroskładnikowy), w którym stosunek molowy azotanu amonu do mocznika wynosi 1:1. Zawiera dodatek preparatu inhibitującego korozję. W zależności od zawartości azotu całkowitego dostępne są trzy rodzaje RSM®: 32/30/28.

2. WYMAGANIA

2.1. WYMAGANIA OGÓLNE

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

2.2. WYMAGANIA SZCZEGÓLNE

Według Tabeli 1.

Tabela 1

Lp.	Wymagania	Jednostka	Wartość		
			RSM® 32	RSM® 30	RSM® 28
1.	Wygląd zewnętrzny	-	Ciecz bezbarwna lub lekko żółta		
2.	Zawartość azotu całkowitego	% (m/m)	32,0 (±0,6)	30,0 (±0,6)	28,0 (±0,6)
3.	Zawartość sumy azotu amonowego i azotanowego	% (m/m)	16,0 (±0,6)	15,0 (±0,6)	14,0 (±0,6)
4.	Zawartość azotu amidowego (mocznikowego)	% (m/m)	dopełnienie		
5.	Gęstość w temperaturze 20°C	kg/dm ³	1,32 (±0,02)	1,30 (±0,02)	1,28 (±0,02)
6.	pH roztworu	-	6,5 - 7,5		
7.	Zawartość biuretu	max	% (m/m)	0,5	

3. ELEMENTY OZNAKOWANIA

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

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.

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

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

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

4. PAKOWANIE

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

- cysterny kolejowe lub autocysterny stalowe;
- inne opakowania po uzgodnieniu z odbiorcą.

5. PRZECHOWYWANIE

RSM® 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® 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® należy przechowywać w temperaturze wyższej od temperatury krystalizacji, tj. (-17)°C dla rodzaju RSM® 28, (-9)°C dla rodzaju RSM® 30 oraz 0°C dla rodzaju RSM® 32.

Wodę, która może odparować w czasie długotrwałego magazynowania, należy uzupełnić do stanu pierwotnego. Dostęp do wszystkich powierzchni magazynowych, zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz, powinien być dozwolony wyłącznie dla osób upoważnionych.

6. TRANSPORT

RSM® nie podlega przepisom transportowym RID/ADR/IMDG dotyczącym przewozu towarów niebezpiecznych. Nawóz pakowany (zgodnie z wytycznymi w punkcie 4) należy przewozić zgodnie z przepisami obowiązującymi w transporcie kolejowym, drogowym i morskim. W trakcie transportu produkt należy chronić przed ochłodzeniem poniżej temperatury krystalizacji (patrz punkt 5).

7. BADANIA

7.1. PROGRAM BADAŃ

Według Tabeli 2.

Tabela 2

Lp.	Rodzaj badań	Opis badań wg
1.	Wygląd zewnętrzny	7.4.
2.	Zawartość azotu całkowitego	7.5.
3.	Zawartość sumy azotu amonowego i azotanowego	7.6.
4.	Zawartość azotu amidowego (mocznikowego)	7.7.
5.	Gęstość w temperaturze 20°C	7.8.
6.	pH roztworu	7.9.
7.	Zawartość biuretu	7.10.

7.2. WIELKOŚĆ PARTII

Partię RSM® 32 stanowi identyfikowalna ilość produktu nie większa niż 1500 ton.

Partię RSM® 28 i RSM® 30 stanowi zawartość jednego wagonu cysterny kolejowej, autocysterny lub jego ilość w jednakowych opakowaniach do jednorazowego odbioru.

7.3. POBIERANIE PRÓBEK I PRZYGOTOWANIE ŚREDNIEJ PRÓBKII LABORATORYJNEJ

Pobór prób RSM® 32 odbywa się z króćca zbiornika stokażowego, z którego prowadzony jest załadunek cystern kolejowych/autocystern 1 raz w ciągu zmiany roboczej. Po każdym przetłoczeniu zbiornika stokażowego należy pobrać nową próbę do badań.

Próby RSM® 28 i RSM® 30 pobierane są z każdej cysterny kolejowej/autocysterny za pomocą czerpaka ręcznego lub pompki do szklanej butelki. Należy pobierać 5 próbek pierwotnych, po jednej z dolnej i górnej warstwy cieczy i trzy z warstwy środkowej. Objętość próbki pierwotnej nie powinna być mniejsza niż 100 ml. Pobrane próbki pierwotne zlać do suchego i czystego naczynia, dokładnie wymieszać. W przypadku zaistniałej potrzeby poboru próby RSM® 32 z cysterny/autocysterny należy postąpić jak wyżej. Przyrządy do pobierania próbek powinny być wykonane z materiałów nie mogących wpływać na właściwości produktu.

7.4. WYGLĄD ZEWNĘTRZNY

Sprawdzić wzrokowo.

7.5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI AZOTU CAŁKOWITEGO

7.5.1. METODĄ FIZYKOCHEMICZNĄ ZA POMOCĄ WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA - metoda do bieżącej kontroli

Metoda polega na wykorzystaniu zależności pomiędzy współczynnikiem załamania światła i zawartością azotu całkowitego w RSM®.

Aparatura

- Refraktometr cyfrowy, o zakresie pomiaru od 1,3300 do 1,5000 nD (rozdzielczość 0,0001 nD), z automatyczną kompensacją temperatury i możliwością zdefiniowania metody własnej;
- Waga analityczna o zdolności rozdzielczej 0,1 mg;
- Ogólnie dostępne szkło laboratoryjne.

Przygotowanie serii wzorców RSM®

W ponumerowanych naczyniach laboratoryjnych z korkami sporządzić wzorcowe roztwory RSM® wg Tabeli 3:

Tabela 3

Zawartość azotu całkowitego [%]	Odważka saletry amonowej 34,8% N [g]	Odważka mocznika nawozowego 46,3% N [g]	Ilość wody destylowanej [g]
27,0	38,79	29,16	32,05
28,0	40,23	30,24	29,53
29,0	41,67	31,32	27,01
30,0	43,10	32,40	24,50
31,0	44,54	33,48	21,98
32,0	45,98	34,56	19,46
33,0	47,41	35,64	16,95

Dla poszczególnych roztworów wzorcowych zmierzyć współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C. Na podstawie pomiarów współczynnika załamania światła, wykonanych zgodnie z instrukcją obsługi użytego refraktometru, wyznaczyć krzywą wzorcową współczynnika załamania światła w zależności do zawartości azotu całkowitego.

Wykonanie oznaczenia

Pomiar stężenia azotu całkowitego wykonać w badanej próbce przy temperaturze 20°C za pomocą wykalibrowanego refraktometru, zgodnie z instrukcją obsługi tego aparatu.

7.5.2. METODĄ DESTYLACYJNĄ - metoda referencyjna

Wykonać zgodnie z PN-EN 15750:2009.

7.6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SUMY AZOTU AMONOWEGO I AZOTANOWEGO METODĄ FORMALINOWĄ

Metoda polega na dodaniu formaliny do zobojętnionego roztworu próbki, a następnie miareczkowaniu kwasu wydzielonego w ilości równoważnej do jonu amonowego mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego.

Aparatura

- Kolba stożkowa o pojemności 250 ml;
- Pipeta, pojemność 5 ml;
- Waga analityczna o zdolności rozdzielczej 0,1 mg;
- Biureta o pojemności 50 ml, klasa A.

Odczynniki

- Wodorotlenek sodu, roztwór mianowany 0,5 mol/l;
- Kwas siarkowy, roztwór 0,05 mol/l;
- Formalina, roztwór 20 % zobojętniony 0,5 mol/l roztworem NaOH (pH 8,6 ÷ 9,0);
- Czerwień metylowa, wskaźnik:
0,1 g czerwieni metylowej rozpuścić w 100 ml alkoholu etylowego 96 %;
- Wskaźnik mieszany:
0,1 g fenoloftaleiny rozpuszczonej w 100 ml alkoholu etylowego 96 % i 0,1 g tymoloftaleiny rozpuszczonej w 100 ml alkoholu etylowego 96 % zmieszać w stosunku 1:1.

Wykonanie oznaczenia

2 ml badanej próbki zważyć z dokładnością do 0,0002 g, przenieść ilościowo do kolby stożkowej o pojemności 250 ml i uzupełnić wodą do około 50 ml. Otrzymany roztwór dokładnie wymieszać, dodać 1 kroplę czerwieni metylowej i zobojętnić roztworem 0,05 mol/l kwasu siarkowego (do lekko różowego zabarwienia). Do zobojętnionego roztworu dodać 20 ml formaliny, 3-4 krople wskaźnika mieszanego i po upływie 2 minut miareczkować roztworem 0,5 mol/l wodorotlenku sodu do ukazania się różowego zabarwienia nie znikającego w ciągu 30 sekund.

Obliczanie wyników

Zawartość sumy azotu (x), wyrażoną jako procent obliczyć wg wzoru:

$$X = \frac{V \times 0,014 \times 100}{m}$$

Gdzie:

- V - objętość roztworu wodorotlenku sodu 0,5 mol/l użyta do miareczkowania badanej próbki, [ml];
- m - masa próbki pobranej do oznaczenia, [g];
- 0,014 - sumaryczna ilość azotu odpowiadająca 1 ml roztworu wodorotlenku sodu 0,5000 mol/l, [g/ml].

Wynik końcowy

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,2 % (m/m).

7.7. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI AZOTU AMIDOWEGO (MOCZNIKOWEGO)

Obliczyć z różnicy pomiędzy zawartością azotu całkowitego a sumą azotu amonowego i azotanowego.

7.8. OZNACZANIE GĘSTOŚCI W TEMPERATURZE 20°C

Metoda polega na swobodnym zanurzeniu areometru w badanej cieczy w temperaturze 20°C i odczytaniu wyniku na skali areometru.

Aparatura

- Areometr wzorcowany, zakres pomiarowy: $1,300 \div 1,400 \text{ kg/dm}^3$;
- Areometr wzorcowany, zakres pomiarowy: $1,200 \div 1,300 \text{ kg/dm}^3$;
- Termometr szklany (legalizowany), zakres wskazań: $0 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$, wartość działki elementarnej: $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Cylinder miarowy, pojemność 250 ml.

Wykonanie oznaczenia

Do cylindra czystego, suchego lub optukanego, badaną próbą wlać po ściance cylindra tak aby nie utworzyły się pęcherzyki powietrza, doprowadzoną do temperatury $20,0^\circ\text{C}$ badaną próbę. Ostrożnie włożyć czysty i suchy areometr. Areometr nie powinien dotykać ścianek i dna cylindra. Po ustaniu wahań areometru odczytać wynik z dokładnością do najbliższej działki elementarnej. Oczy obserwatora podczas odczytu powinny być na poziomie menisku cieczy. Areometr nacisnąć lekko tak, aby zanurzył się na około 2 działki skali i po ustaleniu się położenia ponownie odczytać wynik. Jeżeli wyniki są zgodne pomiar należy powtórzyć.

7.9. OZNACZANIE pH

Aparatura

- Pehametr laboratoryjny, rozdzielczość: 0,01 jednostki pH;
- Elektroda zespolona do pomiaru pH;
- Termometr szklany (legalizowany), zakres wskazań: $0 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$, wartość działki elementarnej: $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wykonanie badania

Właściwy pomiar pH w roztworze badanym należy poprzedzić kalibracją elektrody.

Po przeprowadzeniu kalibracji elektrody wykonać pomiar pH badanego roztworu w temperaturze $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ według instrukcji obsługi posiadanego pehametru.

Wynik końcowy

Za wynik końcowy badania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, między którymi różnica nie powinna przekraczać 0,05 jednostki pH.

7.10. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI BIURETU

Metoda polega na wytworzeniu barwnego kompleksu biuretu zawartego w badanej próbce z jonem miedzi II w środowisku alkalicznym w obecności winianu potasowo - sodowego oraz pomiarze absorbancji badanego roztworu przy długości fali 546 nm.

Aparatura

- Waga analityczna o zdolności rozdzielczej 0,1 mg;
- Spektrofotometr z możliwością analizy ilościowej z krzywymi kalibracji, umożliwiający pomiar przy długości fali 546 nm;
- Kuweta o grubości warstwy przepuszczającej 50 mm;
- Kolumna jonitowa o długości około 550 mm i średnicy około 150 mm;
- Miarowe kolby: 100, 200, 500 ml;
- Miarowe zlewki: 150, 200 ml;
- Miarowe pipety: 2, 5, 10, 20 ml;

Odczynniki

- Czerwień metylowa, wskaźnik: 0,1g czerwieni metylowej rozpuścić w 100 ml alkoholu etylowego 96%;
- Kwas siarkowy (VI), roztwór 0,1 mol/l;
- Wodorotlenek sodu, roztwór 0,1 mol/l;
- Wodorotlenek sodu, roztwór 10 mol/l;
- Kwas chlorowodorowy, roztwór (1:4);
- Roztwór wzorcowy biuretu cz.: 0,2500 g biuretu uprzednio wysuszonego przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, rozpuścić w wodzie, dopełnić do kreski i wymieszać. 1 ml tak przygotowanego

roztworu zawiera 1 mg biuretu;

- Siarczan (VI) miedzi (II), roztwór: w kolbie pomiarowej o pojemności 1l rozpuścić 15 g siarczanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) w 500 ml wody. Dopełnić do kreski wodą i wymieszać;
- Winian potasowo-sodowy, roztwór alkaliczny: w kolbie pomiarowej o pojemności 1l rozpuścić 40 g wodorotlenku sodu w 500 ml wody i pozostawić roztwór do ostygnięcia. Dodać 50 g winianu sodowo - potasowego ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), dopełnić wodą do kreski i tak przygotowany roztwór pozostawić na 24h przed użyciem;
- Amberlit IR-120 (H);
- Papierki uniwersalne pH 1-10.

Przygotowanie skali wzorców i sporządzenie krzywej wzorcowej

Do kolb miarowych o pojemności 100 ml odmierzyć precyzyjnie: 0; 2; 5; 7 i 10 ml roztworu wzorcowego biuretu co odpowiada zawartości 0; 2; 5; 7; 10 mg biuretu w 100 ml. Uzupelnąć wodą do 50 ml. Następnie dodać po jednej kropli wskaźnika - czerwieni metylowej i jeśli to konieczne, kroplami roztwór kwasu siarkowego (VI) 0,1 mol/l lub wodorotlenku sodu 0,1 mol/l do uzyskania różowego zabarwienia roztworów. Następnie dodać precyzyjnie: po 20 ml roztworu alkalicznego winianu potasowo - sodowego oraz po 20 ml roztworu siarczanu (VI) miedzi (II). Zawartość kolb dopełnić wodą do kreski, wymieszać i odstawić na 15 minut w temperaturze $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Zgodnie z instrukcją użytego spektrofotometru wykonać krzywą wzorcową zawartości biuretu w miligramach, mierząc stężenie każdego roztworu przy długości fali 546 nm w kuwecie o grubości warstwy 50 mm stosując jako odnośnik roztwór nie zawierający biuretu.

Przygotowanie kolumny jonitowej

Kolumnę o długości ok. 550 mm i średnicy ok. 150 mm wypełnić Amberlitem IR - 120 (H). Wypełnienie kolumny należy regenerować przed użyciem roztworem kwasu chlorowodorowego (1:4) oraz przemyć wodą destylowaną do obojętnego odczynu eluatu (pH eluatu ≥ 6 wobec papierka uniwersalnego).

Przygotowanie próbki

Odważyć ok. 4 g próbki z dokładnością do 0,0002 g i rozcieńczyć w zlewce do ok. 60 ml wodą destylowaną. Rozpuszczoną próbkę podać na przygotowaną kolumnę jonitową z szybkością przepływu 5 ml/ min. Wymyć próbkę z kolumny kilkoma porcjami wody tak, aby całość eluatu nie przekroczyła objętości 170 ml.

Po przeprowadzeniu wymiany jonowej eluat zobojętnić wstępnie roztworem wodorotlenku sodowego 10 mol/l a następnie roztworem wodorotlenku sodowego 0,1 mol/l wobec 1 kropli czerwieni metylowej do uzyskania pierwszej zmiany barwy czerwonej na żółtą (kolor łososiowy), przenieść do kolby miarowej o pojemności 200 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Wykonanie oznaczenia

Do kolby miarowej o pojemności 100 ml przenieść 50 ml przygotowanej próbki następnie dodać precyzyjnie: 20 ml roztworu alkalicznego winianu potasowo - sodowego oraz 20 ml roztworu siarczanu (VI) miedzi (II). Zawartość kolby dopełnić wodą do kreski, wymieszać i odstawić na 15 minut w temperaturze $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$. Zmierzyć stężenie roztworu przy długości fali 546 nm, w kuwecie o grubości warstwy 50 mm stosując jako odnośnik roztwór nie zawierający biuretu. Odczytana wartość stężenia odnosi się do objętości roztworu próbki pobranej do oznaczania.

Obliczanie wyników

Zawartość biuretu (X) wyrażoną jako procent (m/m) obliczyć wg wzoru:

$$X = \frac{m_1 \times V \times 100}{m \times V_1 \times 1000}$$

Gdzie:

m_1 - zawartość biuretu w objętości roztworu próbki pobranej do oznaczania odczytana z krzywej wzorcowej, [mg];

m - masa próbki pobranej do oznaczania, [g];

V_1 - objętość roztworu próbki pobranej do oznaczania, [ml];

V - całkowita objętość roztworu próbki, [ml].

Wynik końcowy

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,05 % (m/m).

7.11. OCENA WYNIKÓW BADAŃ

Partię RSM® 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 15479:2009 Nawozy. Spektrofotometryczne oznaczanie biuretu w moczniku.
- 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

WT-2024/ZA-26 zastępują WT-2022/ZA-26.