

Wydział Chemii UMCS
Zakład Technologii Chemicznej

Ćwiczenie nr 7

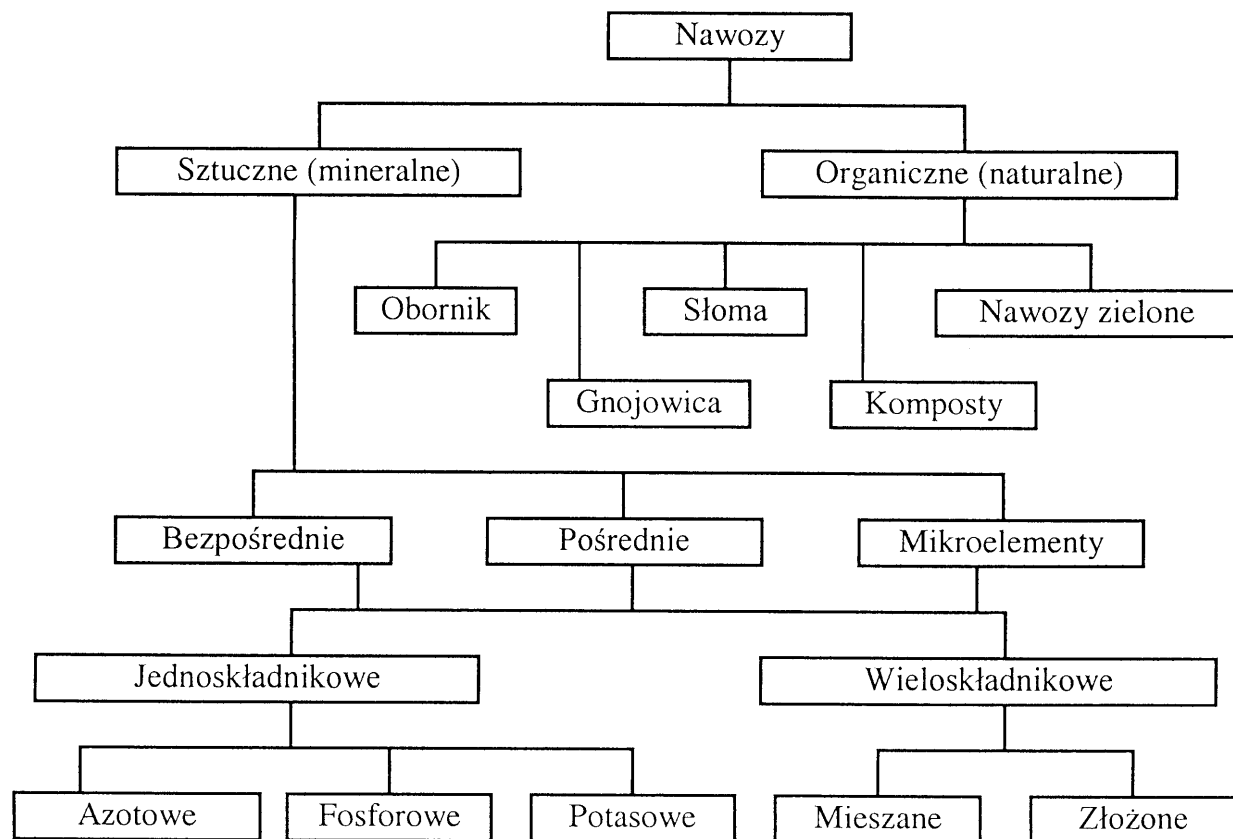
Analiza zawartości azotu w nawozach sztucznych.
Oznaczanie azotu w saetrze amonowej i moczniku.

Lublin

5.3. Analiza zawartości azotu w nawozach sztucznych

5.3.1. Nawozy azotowe

Wszystkie nawozy stosowane w rolnictwie dzieli się, ze względu na ich pochodzenie, na dwie grupy: nawozy mineralne (sztuczne) i nawozy organiczne (naturalne). Różne rodzaje nawozów przedstawiono na rysunku 5.3.1.



Rysunek 5.3.1. Schemat podziału nawozów

Ze względu na funkcje, jakie nawozy sztuczne spełniają w uprawie roślin, rozróżnia się nawozy pośrednie, bezpośrednie i mikroelementy. Nawozy pośrednie wprowadzane są do gleby w celu poprawienia jej własności fizykochemicznych (na przykład, nawozy wapniowe prowadzane są w celu obniżenia kwasowości gleby) i biologicznych (na przykład, mocznik zawiera azot w formie amidowej, która w glebie przechodzi w dostępną dla roślin formę amonową, a następnie azotanową). Do bezpośrednich zalicza się nawozy zawierające podstawowe składniki odżywcze w formie przyswajalnej przez rośliny. Wśród nawozów mineralnych, do tej grupy należą nawozy jednoskładnikowe i wieloskładnikowe. Ze względu na rodzaj składnika czynnego nawozy jednoskładnikowe dzieli się na makronawozy (azotowe, fosforowe, potasowe, wapniowe i potasowe) oraz mikronawozy (borowe, miedziowe, manganowe, cynkowe, molibdenowe). Nawozami wieloskładnikowymi nazywamy nawozy zawierające więcej niż jeden składnik pokarmowy (NPK). Ze względu na sposób produkcji i właściwości fizykochemiczne wyróżnia się nawozy złożone i mieszane. Nawozy wieloskładnikowe złożone otrzymywane są w procesie technologicznym w wy-

niku reakcji dwóch lub więcej związków i często składniki użyteczne występują w jednym związku chemicznym. Mogą to być nawozy: azotowo-fosforowe (NP), azotowo-potasowe (NK), fosforowo-potasowe (PK) i azotowo-fosforowo-potasowe (NPK). Nawozy złożone mają zazwyczaj postać granulowaną, a składniki pokarmowe rozmieszczone są równomiernie w każdej granuli. Są to nawozy o wysokim stężeniu składników pokarmowych, często pozbawione balastu i toksycznych domieszek. Stosowanie ich zapewnia równomierne rozprowadzenie składników pokarmowych w glebie, dzięki czemu mogą być lepiej wykorzystane przez rośliny i w mniejszym stopniu narażone na straty.

Przemysł produkuje duży zestaw gotowych mieszanek nawozowych przeznaczonych do nawożenia roślin warzywnych, ogrodniczych, szklarniowych, inspektowych i doniczkowych. Proporcje poszczególnych składników ustalone są zgodnie z zapotrzebowaniem określonych roślin z uwzględnieniem mikroelementów. Wśród tej grupy nawozów wyróżnia się nawozy mieszane stałe i płynne.

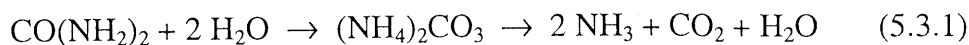
Nawozami azotowymi są nawozy sztuczne zawierające azot w formie przyswajalnej przez rośliny. Azot w nawozach azotowych może występować w postaci amonowej (NH_4^+), azotanowej(V) (NO_3^-) lub amidowej ($-\text{NH}_2$). Najszybciej przyswajalny przez rośliny jest azot w postaci azotanowej, nieco wolniej w postaci amonowej, a najwolniej w postaci amidowej.

Zależnie od formy, w jakiej azot występuje w nawozach, dzielimy je na:

- amonowe i amoniakalne (na przykład, siarczan(V) amonu),
- saletrzane (na przykład, azotan(V) wapnia),
- amonowo-saletrzane (na przykład, azotan(V) amonu),
- amidowe (na przykład, mocznik),
- wolno działające (na przykład, Agramid – jest to mocznik otoczony mieszaniną siarki, parafiny, kumaronu i terpeny; dwa ostatnie związki oraz siarka pełnią rolę inhibitorów nitryfikacji – opóźniają przemiany mocznika do NH_4^+ i NO_3^- ; nawóz ten zawiera około 27,5 % wag. azotu i 32 % wag. elementarnej siarki – tabela 5.3.1),
- pochodzenia organicznego (na przykład, mączka rybna i zwierzęca).

Najpopularniejszymi azotowymi nawozami sztucznymi są saletra amonowa i mocznik. Wśród nich największą zawartość azotu posiada **mocznik** (46,6% wagowych).

Mocznik zawiera azot w postaci amidowej, trudno przyswajalnej przez rośliny. Wprowadzony do gleby ulega pod wpływem drobnoustrojów amonifikacji i przekształca się w węglan amonu. Rozkład mocznika w glebie, warunkujący wykorzystanie zawartego w nim azotu przez rośliny, zachodzi z udziałem enzymu ureazy zgodnie z równaniem:



Proces ten, z wyjątkiem gleb o niskiej aktywności biologicznej, przebiega sprawnie (3–6 dni w temperaturze 10–25°C), a powstający azot amonowy jest wykorzystywany przez rośliny bezpośrednio lub po nitryfikacji do azotanów(V).



Stratom amoniaku powstającego po hydrolizie mocznika sprzyja wysokie pH i mała pojemność sorpcyjna gleby, wysoka temperatura i wilgotność oraz nasilenie parowania. Czynniki te nie tylko modyfikują przebieg powstawania amoniaku, ale mają także wpływ na jego migrację do atmosfery oraz ewentualną wtórną sorpcję przez glebę.

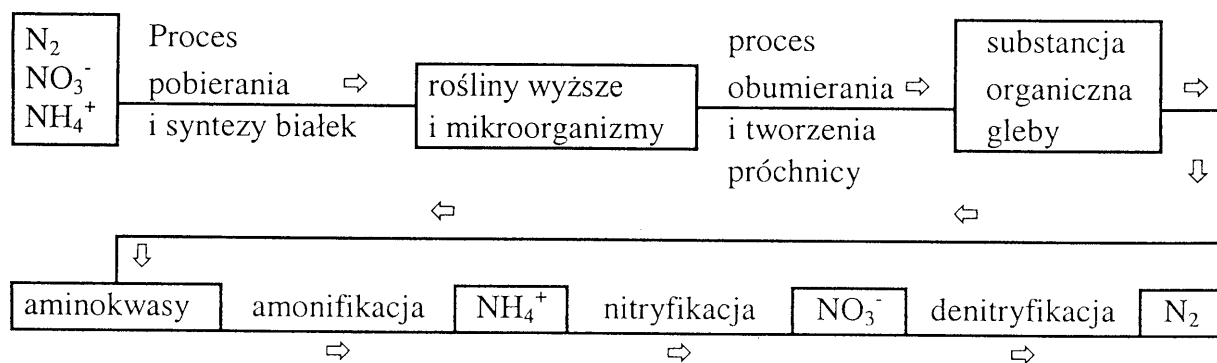
Innym, powszechnie stosowanym, nawozem azotowym jest **saletra amonowa** (azotan(V) amonu). Sól ta, zawierająca 35 % azotu związanego (połowa w postaci azotu amonowego, połowa w postaci azotu azotanowego (V)) służy albo bezpośrednio jako nawóz, albo też w postaci mieszanin z innymi nawozami azotowymi. Jon azotanowy(V) NO_3^- w glebie podlega jedynie sorpcji biologicznej i nie zatrzymywany przez glebę szybko

Tabela 5.3.1. Charakterystyka nawozów azotowych

Grupa nawozów	Nazwa nawozów	Skład chemiczny	% wag. N	Zawartość innych składników
Amonowe	woda amoniakalna	NH_4OH	20,0	
	siarczan amonu	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	21,2	24,3 % S
Saletrzane	saletra wapniowa	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	17,1	26,6 % CaO
	saletra wapniowa borowana	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + związki boru	15,5	26,6 % CaO, 0,15 % B
	saletra potasowa	KNO_3	13,9	33,2 % K
	saletra sodowa	NaNO_3	16,5	
Saletrzano- -amonowe	saletra amonowa	NH_4NO_3	35,0	
	saletra wapniowo-amonowa z magnezem	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ + związki magnezu	27,0	7,0 % CaO 4,0 % MgO
	Saletrzak	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3$	28,0	
	saletrzak magnezowy (Salmag)	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	27,5	7,0 % CaO 4,0 % MgO
	Salmag z borem	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ + związki boru	27,5	0,05–0,2 % B
Amidowe	mocznik	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46,6	
	Agramid	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{S}$	27,5	32 % S

dociera do korzeni roślin, które go pobierają. Kation amonowy NH_4^+ jest silnie sorbowany przez glebę i rośliny przyswajają go z kompleksu sorpcyjnego. Przy odpowiedniej wilgotności i dostępie tlenu do gleby część jonów amonowych może ulec utlenieniu (nityfikacji) do jonów azotanowych(V) według równania (5.3.2).

Równoległe z korzystnymi przemianami, jakim podlegają związki azotowe, mogą zachodzić w glebie procesy niekorzystne. Związki azotu mogą ulegać przemianie do wolnego azotu, ulatniającego się do atmosfery. Proces ten nazywa się denityfikacją (rysunek 5.3.2).



Rysunek 5.3.2. Przemiany związków azotowych w glebie

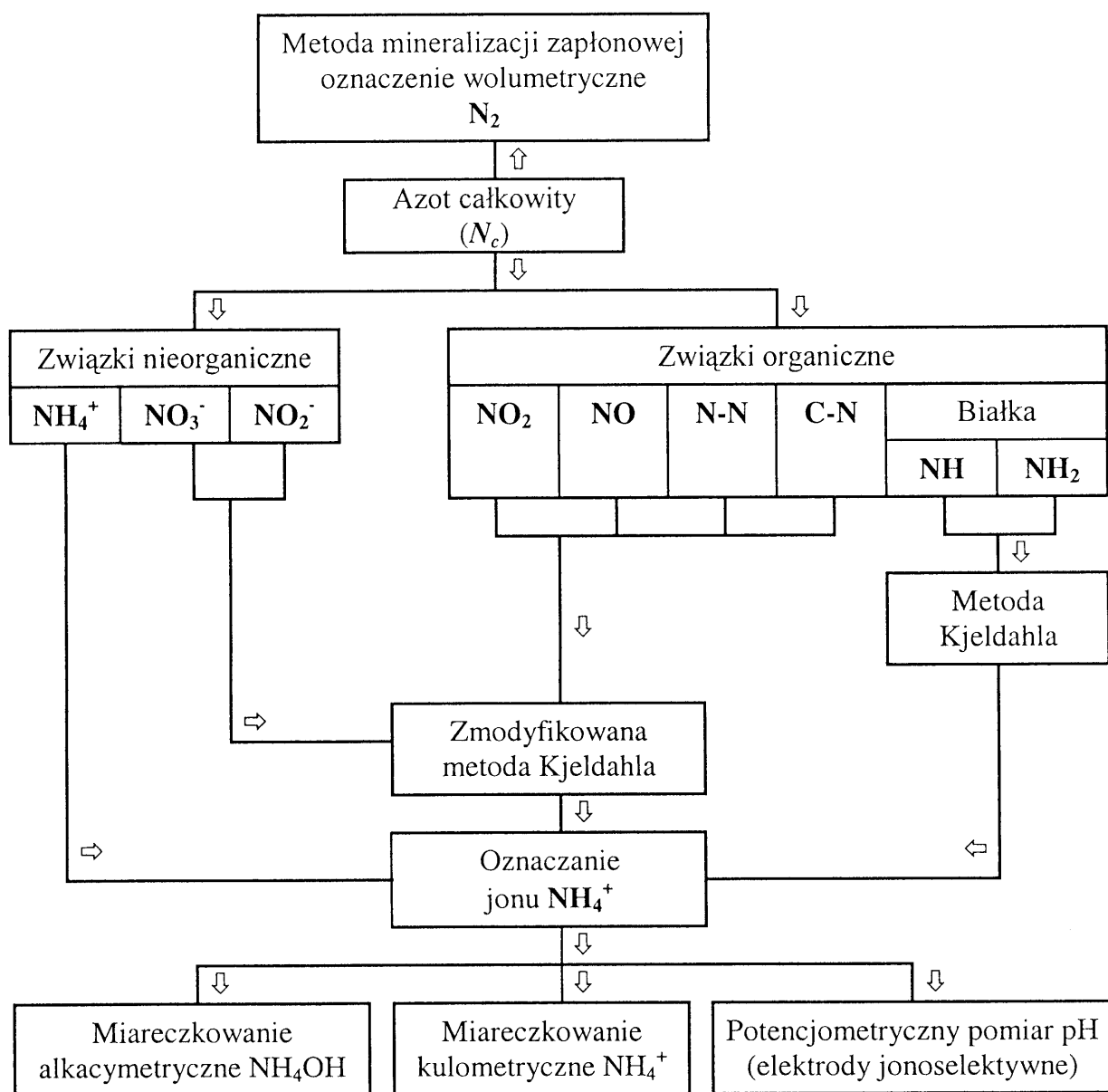
Podstawowym kryterium oceny wartości mineralnego nawozu azotowego jest zawartość w nim azotu (tabela 5.3.1). Skład nawozów azotowych określa się zazwyczaj przez podanie

procentowej wagowej zawartości występującego w nich azotu, przeliczonej na umowną i niezmienną dla wszystkich nawozów postać chemiczną: azot jako azot, N.

W nawożeniu roślin uprawnych nawożenie azotem jest najtrudniejsze, ponieważ rośliny reagują na ten składnik bardzo silnie i łatwo można doprowadzić do przekroczenia jego najkorzystniejszych dawek. Ponadto nawozy azotowe działają w stosunkowo krótkim okresie. Dawki azotu powinny być dobrane odpowiednio dla konkretnych gatunków i odmian roślin uprawnych po zoptymalizowaniu pozostałych czynników warunkujących zasobność gleby. Optymalizacja dawek nawozowych ma podstawowe znaczenie dla efektywności produkcji roślinnej, jej jakości oraz ochrony środowiska glebowego.

5.3.2. Wybrane metody oznaczania azotu

Analityczne oznaczanie zawartości azotu w analizowanej próbce realizowane jest na drodze przemian fizykochemicznych lub kolejnych reakcji chemicznych (rysunek 5.3.3). Oznaczenie azotu całkowitego (N_c) w wyniku reakcji chemicznych przeprowadza się metodą Kjeldahla lub jej modyfikacjami. Istotą tych metod jest redukcja różnych form azotu



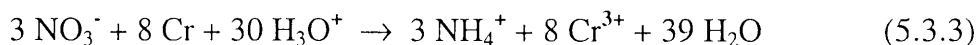
Rysunek 5.3.3. Schemat wybranych metod oznaczania azotu całkowitego

znajdujących się w nawozie do formy amonowej. Powstały jon amonowy analizowany jest metodami tradycyjnymi (alkacymetria) lub instrumentalnymi (kulometria lub potencjometria).

Ze względu na różną przyswajalność przez rośliny postaci jonów amonowych, azotanowych(V) lub grupy amidowej znajomość całkowitej zawartości azotu w nawozie może być czasami niewystarczająca. Metodami analitycznymi, które są najczęściej stosowane przy oznaczeniach różnych form azotu w nawozach sztucznych są metody: destylacyjna i formalinowa Ronchesa.

Metoda destylacyjna

Oznaczenie polega na redukcji azotanów(V) do amoniaku metalicznym chromem oraz na przeprowadzeniu mocznika (azot amidowy) w amoniak, przy zastosowaniu HgSO_4 jako katalizatora. Reakcje te przebiegają podczas mineralizacji w środowisku stężonego kwasu siarkowego(VI):



Roztwór po mineralizacji, zawierający całą ilość azotu w postaci amonowej, doprowadza się do odczynu zasadowego za pomocą wodorotlenku sodu, a wydzielony amoniak (reakcja 5.3.5) oddestylowuje do kwasu siarkowego(VI) o znanym stężeniu (reakcja 5.3.6). Przed destylacją jony Hg^{2+} wytrąca się za pomocą tiosiarczanu(VI) sodu w postaci HgS .

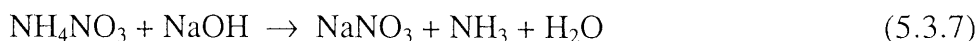


Nadmiar kwasu siarkowego(VI) użytego do absorpcji amoniaku miareczkuje się mianowanym roztworem wodorotlenku sodu.

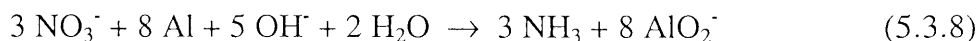
Redukcję azotanów(V) do amoniaku można także przeprowadzić w środowisku alkalicznym metalicznym glinem zawartym w stopie Devardy.

Stop Devardy (nieprawidłowo: stop Devarda lub Dewarda) jest to stop 50 % Cu z 45 % Al i 5 % Zn; sproszkowany używany jest w laboratorium jako środek redukujący (na przykład, azotany(V) i azotany(III) do amoniaku); nie roztwarzający się w alkaliach pył miedziowy zapewnia spokojne wrzenie roztworu podczas oddestylowywania amoniaku. Głównym reduktorem w stopie Devardy jest glin (cynk pełni rolę reduktora pomocniczego).

Oznaczenie azotu całkowitego w saletrze amonowej jest procesem dwuetapowym. W pierwszym etapie przeprowadza się reakcję z udziałem azotu zawartego w grupie amonowej. Saletrę amonową, rozpuszczoną w wodzie, zadaje się roztworem NaOH :



W etapie drugim, w środowisku alkalicznym, przeprowadza się redukcję azotanów(V) do amoniaku:



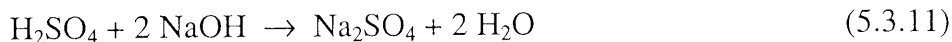
Reakcja sumaryczna zachodząca podczas oznaczania całkowitej zawartości azotu ma postać:



Wydzielony w obu etapach amoniak oddestylowuje do kwasu siarkowego(VI) o znanym stężeniu (reakcje 5.3.6 i 5.3.10):



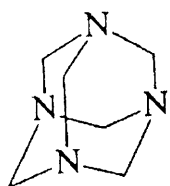
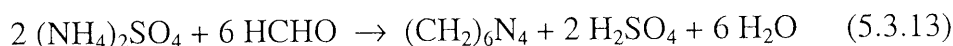
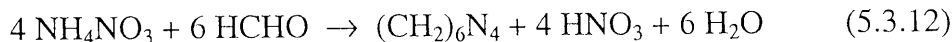
Nadmiar kwasu siarkowego(VI) użytego do absorpcji amoniaku miareczkuje się roztworem wodorotlenku sodu:



i oblicza zawartość azotu całkowitego w badanej próbce saletry amonowej.

Metoda formalinowa

Oznaczenie zawartości azotu występującego w nawozach w formie jonów amonowych metodą formalinową Ronchesa polega na reakcji tych jonów z aldehydem mrówkowym, w wyniku której powstaje urotropina i kwas mineralny:



urotropina (heksametylenotetraamina)

Oznaczenie azotu organicznego w moczniku polega na rozkładzie i redukcji grupy amidowej do amoniaku i związaniu go z kwasem siarkowym(VI) do siarczanu(VI) amonu:



Jeśli do takiego roztworu soli amonowej (po zobojętnieniu nadmiaru H_2SO_4) doda się aldehydu mrówkowego (formaliny) w dużym nadmiarze, to zgodnie z reakcją (5.3.13) powstaje urotropina i wydziela się równoważna ilość wolnego kwasu, który miareczkuje się mianowanym roztworem NaOH (reakcja 5.3.11). Ilość wydzielonego w reakcji 5.3.13 kwasu siarkowego(VI) oznaczona przez miareczkowanie roztworem wodorotlenku sodu jest równoważna zawartości azotu w moczniku.

5.3.3. Opis ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodami analizy zawartości azotu w nawozach sztucznych na przykładzie oznaczenia azotu amidowego (w moczniku), amonowego i azotanowego (w saletrze amonowej).

Zadania

1. Wyznaczyć zawartość azotu organicznego (H_2N -) w moczniku.
2. Wyznaczyć całkowitą zawartość azotu nieorganicznego (NH_4^+ , NO_3^-) saletrze amonowej.

Próbki nawozów do analiz otrzymuje się od prowadzącego ćwiczenia.

Sprzęt i odczynniki

Do zadania 1: Oznaczanie azotu w moczniku

Sprzęt	Odczynniki
– Kolba Kjeldahla	– H_2SO_4 , stężony ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) oraz roztwór 0,25 M
– Kolba stożkowa 300 cm^3	– NaOH, roztwór 1 M i 5 M
– Biureta automatyczna	– Formalina (20 % roztwór zobojętniony 1 M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny)
– Cylinder miarowy 50 cm^3	– Tymoloftaleina
– Mały lejek	– Czerwień metylowa (roztwór 0,2 %)
– Naczyńko wagowe	– Wskaźnik mieszany: 0,5 g fenoloftaleiny i 0,5 g tymoloftaleiny rozpuszczone w 100 cm^3 96% alkoholu etylowego
– Pipety 2, 10, 25 cm^3	– Alkohol etylowy (96 % rektyfikowany)
– Statyw metalowy	
– Trójnóg	
– Palnik gazowy	
– Płytki ogniotrwała	

Do zadania 2: Oznaczanie azotu w saetrze amonowej

Sprzęt	Odczynniki
– Zestaw z rysunku 5.3.6	– Stop Devardy (sproszkowany)
– Spiek szklany	– Kwas siarkowy(VI) (roztwór 0,5 M)
– Naczyńko wagowe	– Wodorotlenek sodu (roztwór 1 M i 30 % lub 0,5 M)
– Kolba stożkowa	– Czerwień metylowa: 0,29 g wskaźnika rozpuszczone w 100 cm^3 96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
– Biureta automatyczna	– Błękit metylenowy: 0,05 g wskaźnika rozpuszczone w 100 cm^3 96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
– Tryskawka	

Tabela 5.3.2. Wskaźniki alkacymetryczne

Wskaźnik	Zmiana barwy w zakresie pH	Barwa w roztworze	
		kwaśnym	zasadowym
Czerwień metylowa	4,2 – 6,3	czerwona*	żółta*
Fenoloftaleina	8,3 – 10,0	bezbarwna	purpurowa
Tymoloftaleina	9,3 – 10,5	bezbarwna	niebieska

* – pomarańczowa barwa przejściowa

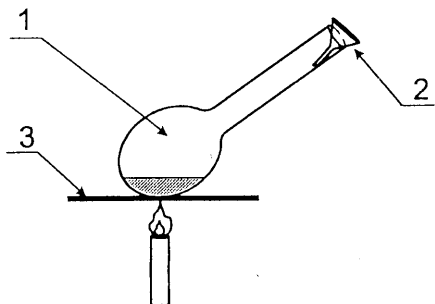
Tabela 5.3.3. Wskaźniki mieszane

Wskaźnik	Wartość pH, przy której następuje zmiana barwy	Barwa w roztworze	
		kwaśnym	zasadowym
1 część fenoloftaleiny 1 część tymoloftaleiny	9,9	bezbarwna	fioletowa
1 część czerwieni metylowej 1 część błękitu metylenowego	5,4	fioletowa	zielona

Wykonanie ćwiczenia

1. Oznaczanie zawartości azotu w moczniku

Około 1 g badanej próbki mocznika odważyć z dokładnością do 0,0002 g i umieścić w kolbie Kjeldahla o pojemności 250 cm³. Mocznik z szyjki kolby spłukać 20 cm³ wody. Dodać 3 cm³ stężonego H₂SO₄. Kolbę ustawić skośnie na płytce ogniotrwałej (według rysunku 5.3.5). Zawartość kolby ogrzewać ostrożnie aż do zaprzestania burzliwego wydzielania się pęcherzyków CO₂ i ukazania się białych dymów. Następnie kontynuować ogrzewanie przez około 2 godziny. Po zakończeniu ogrzewania kolbę odstawić i ochłodzić.



Rysunek 5.3.5. Ustawienie kolby Kjeldahla podczas mineralizacji mocznika (1 – kolba Kjeldahla, 2 – lejek, 3 – płytka ogniotrwała)

w ciągu 1 minuty. Roztwór po dodaniu formaliny ma barwę różową, która podczas miareczkowania przechodzi początkowo w żółtą a następnie w różowo-fioletową, co wskazuje na koniec miareczkowania.

Zawartość azotu w przeliczeniu na suchą substancję (%N) obliczyć według wzoru 5.3.15:

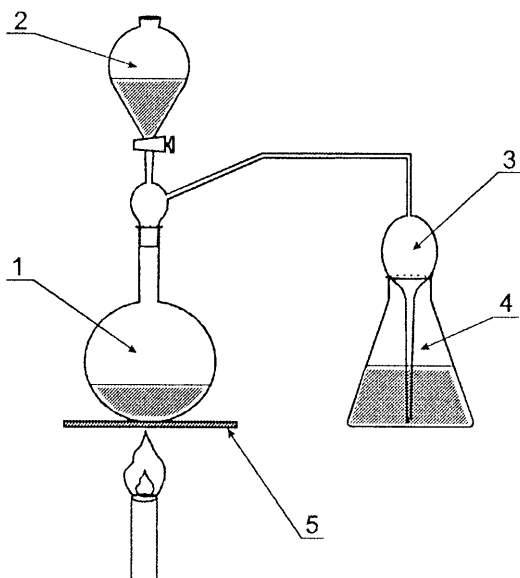
$$\%N = \frac{V \cdot 0,01401 \cdot 100 \cdot 100}{G \cdot (100 - \%H_2O)} = \frac{V \cdot 1,401}{G} \quad [\%] \quad (5.3.15)$$

gdzie: V – objętość 1 M roztworu NaOH użytego na miareczkowanie kwasu siarkowego [cm³],
 $0,01401$ – ilość azotu odpowiadającego 1 cm³ 1 M roztworu NaOH [g],
 G – odważka próbki mocznika [g],
 $\%H_2O$ – zawartość wilgoci w badanej próbce [%], (w obliczeniach przyjmuje się, że $\%H_2O = 0$).

2. Oznaczanie zawartości azotu w saletrze amonowej

Schemat zestawu do oznaczania zawartości azotu w saletrze amonowej przedstawiony jest na rysunku 5.3.6.

Do odbieralnika (4), który stanowi kolba stożkowa 500 cm³, odmierzyć pipetą 50 cm³ 0,5M kwasu siarkowego(VI), 50 cm³ wody i dodać wskaźnik mieszany (po 5–6 kropel roztworów alkoholowych czerwieni metylowej i błękitu metylenowego). Rurkę odprowadzającą nasadki (3) umieścić w odbieralniku tak, aby opierała się o dno kolby. Do kolby kulistej (1) odważyć z dokładnością do 0,0002 g około 1 g próbki saletry amonowej i rozpuścić ją w około 100 cm³ wody destylowanej. Następnie dodać 2 g stopu Devardy i wrzucić kawałek spieku szklanego (po zakończeniu ćwiczenia spiek wypłukać i wysuszyć). Kolbę połączyć połączeniem na szlif z wkraplaczem (2). Do wkraplacza wlać 50 cm³ 30 % roztworu NaOH. Sprawdzić szczelność połączeń i kranu, a następnie wlać całą objętość roztworu zasady z wkraplacza (2) do kolby kulistej (1) i zamknąć kran wkraplacza. Po



Rysunek 5.3.6. Zestaw do oznaczania zawartości azotu w saetrze amonowej (1 – kolba kulista, 2 – wkraplacz, 3 – nasadka, 4 – odbieralnik, 5 – płytka ogniotrwała)

dodaniu roztworu NaOH ogrzewać kolbę. Amoniak należy odpędzać tak długo, aż roztwór w kolbie kulistej (1) stanie się klarowny i z kolby oddestyluje do odbieralnika około 2/3 objętości roztworu. Przed zakończeniem destylacji odbieralnik (4) obniżyć tak, aby koniec nasadki (3) wynurzył się nad powierzchnię znajdującą się w nim cieczy, a następnie spłukać rurkę nasadki małą ilością wody. Po ostudzeniu odbieralnika miareczkować nadmiar kwasu siarkowego(VI) 1M roztworem NaOH do zmiany zabarwienia roztworu na kolor zielony. Wyniki zapisać w tabeli (według wzoru tabeli 5.3.3).

Tabela 5.3.3. Analizy całkowitej zawartości azotu w saetrze amonowej

Numer próbki salety amonowej	G [g] odważka salety amonowej	M_1 stężenie molowe roztworu H_2SO_4	M stężenie molowe roztworu NaOH	V [cm ³] objętość roztworu NaOH	%N [% wag.] procentowa całkowita zawartość azotu

Procentową całkowitą zawartość azotu (%N) w próbce salety amonowej oblicza się według wzoru 5.3.16:

$$\%N = \frac{(2 \cdot 50 \cdot M_1 - V \cdot M) \cdot 0,01401 \cdot 100}{G} \quad [\%] \quad (5.3.16)$$

$$\%N = \frac{(100 \cdot M_1 - V \cdot M) \cdot 1,401}{G}$$

- gdzie: 2 – współczynnik określający ilość moli NaOH równoważonych przez 1 mol H_2SO_4 podczas miareczkowania alkacymetrycznego,
 50 – objętość H_2SO_4 w odbieralniku (cm³),
 M_1 – stężenie molowe H_2SO_4 ,
 V – objętość roztworu NaOH zużyta na miareczkowanie próbki (cm³),
 M – stężenie molowe roztworu NaOH,
 0,01401 – ilość azotu odpowiadającego 1 cm³ 1 M roztworu NaOH (w gramach),
 G – odważka próbki salety amonowej (w gramach).

Literatura

1. Bobrownicki W., Pawlikowski S., *Technologia związków azotowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
2. Bortel E., Koneczny H., *Zarys technologii chemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1992.
3. Chodań J., Grzesiuk W., Mirowski Z., *Zarys gleboznawstwa i chemii rolnej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1984.
4. Mocek A., Drzymala S., Maszner P., *Geneza, analiza i klasyfikacja gleb*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań 1997.
5. Mazur T. (Ed.), *Azot w glebach uprawnych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1991.
6. Chodań J. (Ed.), *Chemia rolna z elementami gleboznawstwa*, Wydawnictwo Akademii Rolniczo-Technicznej, Olsztyn 1995.
7. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
8. Stasicka Z., *Nomenklatura chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1998.
9. Klepaczko-Filipiak B., Łoń J., *Pracownia chemiczna – analiza techniczna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1994.