

31977L0535

22.8.1977

EUROOPA ÜHENDUSTE TEATAJA

L 213/1

KOMISJONI DIREKTIIV,**22. juuni 1977,****väetiste proovivõtu- ja analüüsimeetodeid käsitlevate liikmesriikide õigusaktide ühtlustamise kohta**

(77/535/EMÜ)

EUROOPA ÜHENDUSTE KOMISJON,

võttes arvesse Euroopa Majandusühenduse asutamislepingut,

võttes arvesse nõukogu 18. detsembri 1975. aasta direktiivi 76/116/EMÜ väetisi käsitlevate liikmesriikide õigusaktide ühtlustamise kohta, ⁽¹⁾ eriti selle artikli 9 lõiget 2,

ning arvestades, et:

kõnealuses direktiivis nähakse ette EMÜ väetiste ametlikud kontrollimised, et veenduda nende vastavuses ühenduse väetiste kvaliteeti ja koostist käsitlevate sätete kohaselt kehtestatud nõuetega;

käesoleva direktiiviga sätestatud meetmed on kooskõlas väetisekaubanduses tehniliste tõkete kõrvaldamist käsitlevate direktiivide tehnika arenguga kohandamise komitee arvamusega,

ON VASTU VÕTNUD KÄESOLEVA DIREKTIIVI:

Artikkel 1

Liikmesriigid võtavad vajalikud meetmed tagamaks, et proovide võtmine ja analüüs EMÜ väetiste ametlikuks kontrollimiseks vastavalt nõukogu 18. detsembri 1975. aasta direktiivi

76/116/EMÜ artikli 8 lõigetele 1 ja 2 viiakse läbi kooskõlas käesoleva direktiivi lisas kirjeldatud meetoditega.

Artikkel 2

1. Liikmesriigid jõustavad käesoleva direktiivi järgimiseks vajalikud õigus- ja haldusnormid hiljemalt 19. detsembril 1977. Liikmesriigid teatavad sellest viivitamata komisjonile.

2. Liikmesriigid tagavad, et käesoleva direktiiviga reguleeritavas valdkonnas nende poolt vastuvõetud siseriiklike õigusnormide tekstid edastatakse komisjonile.

Artikkel 3

Käesolev direktiiv on adresseeritud liikmesriikidele.

Brüssel, 22. juuni 1977

*Komisjoni nimel**komisjoni liige*

Étienne DAVIGNON

(¹) EÜT L 24, 30.1.1976, lk 21.

I LISA

PROOVIVÕTUMEETOD VÄETISTE KONTROLLIMISEKS

SISSEJUHATUS

Nõuetekohane proovide võtmine on keeruline tegevus, mis nõuab ülimat hoolikust. Seepärast ei saa liigselt rõhutada vajadust koguda väetiste ametlikuks kontrollimiseks piisavalt representatiivne proov.

Tavalise proovivõtukorra osas kogemusi omavad spetsialistid peavad range täpsusega kohaldama allpool kirjeldatud proovivõtumeetodit.

1. EESMÄRK JA RAKENDUSALA

Väetiste kvaliteedi ja koostise ametlikuks kontrolliks ettenähtud proovid võetakse allpool kirjeldatud meetodite kohaselt. Selliselt saadud proove käsitatakse asjaomaste partiide suhtes representatiivsenä.

2. AMETLIKUD PROOVIVÕTJAD

Proovid võetakse liikmesriikide poolt selleks volitatud spetsialistidest ametnike poolt.

3. MÕISTED

Partii: – toote kogus, mida käsitatakse ühikuna ning mille omadusi võib käsitada ühtsetena.

Valim: – partii ühest punktist võetud kogus.

Koondproov: – samast partiist võetud valimite kogum.

Vähendatud proov: – koondproovi representatiivne osa, mis on saadud vähendamise teel.

Lõpp-proov: – vähendatud proovi representatiivne osa.

4. SEADMED

4.1. Proovivõtuvahendid peavad olema materjalist, mis ei mõjuta nende toodete omadusi, millest proovid võetakse. Liikmesriigid võivad sellised vahendid ametlikult heaks kiita.

4.2. Soovitavad vahendid proovide võtmiseks tahketest väetistest

4.2.1. Käsitsi proovivõtmine

4.2.1.1. Lamedapõhjaline vertikaalsete servadega kühvel.

4.2.1.2. Pika lõhe või kambritega proovivõtmispuur. Proovivõtmispuuri mõõtmed peavad vastama partii omadustele (mahuti sügavus, koti mõõtmed jms) ja väetiseosakeste suurusele.

4.2.2. Mehaaniline proovivõtmine

Liikuvast väetisest proovide võtmiseks võib kasutada heakskiidetud mehaanilisi vahendeid.

4.2.3. Jagaja

Valimite võtmisel ning vähendatud proovide ja lõpp-proovide ettevalmistamisel võib kasutada aparati, mis on mõeldud proovi jagamiseks võrdseteks osadeks.

5. KVANTITATIIVSED NÕUDED

5.1. Partii

Partii suurus peab olema selline, et proove oleks võimalik võtta kõigist partii osadest.

5.2. Valimid

5.2.1. Lahtised väetised Valimite minimaalne arv

5.2.1.1. Partiid, mille mass on alla 2,5 tonni: seitse.

5.2.1.2. Partiid, mille mass on üle 2,5 tonni ja alla 80 tonni: $\sqrt{(20 \text{ korda partii tonnide arv})^{(1)}}$

5.2.1.3. Partiid, mille mass on üle 80 tonni: 40.

5.2.2. Pakendatud väetised Proovivõtmiseks kasutatavate pakendite minimaalne arv

5.2.2.1. Pakendid, mis kaaluvad üle 1 kg

5.2.2.1.1. Partiid, mis koosnevad vähem kui viiest pakendist: kõik pakendid.

5.2.2.1.2. Partiid, mis koosnevad 5–16 pakendist: neli.

5.2.2.1.3. Partiid, mis koosnevad 17–400 pakendist: $\sqrt{\text{(partiiisse kuuluvate pakendite arv)}^{(1)}}$

5.2.2.1.4. Partiid, mis koosnevad rohkem kui 400 pakendist: 20.

5.2.2.2. Pakendid, mis ei kaalu üle 1 kg: neli.

5.3. Koondproov

Partii kohta nõutakse ühte koondproovi. Koondproovi moodustavate valimite kogumass ei ole väiksem kui järgmised väärtused:

5.3.1. Lahtised väetised: 4 kg

5.3.2. Pakendatud väetised

5.3.2.1. Pakendid, mis kaaluvad üle 1 kg: 4 kg.

5.3.2.2. Pakendid, mis ei kaalu üle 1 kg: nelja originaalpakendi mass.

5.4. Lõpp-proovid

Koondproovist saadakse vajadusel vähendamise teel lõpp-proovid. Analüüsida tuleb vähemalt ühte lõpp-proovi. Analüüsitava proovi mass on vähemalt 500 g.

⁽¹⁾ Kui tulemuseks saadakse murdarv, ümardatakse see suurema täisarvuni.

⁽²⁾ Pakendite puhul, mille sisu mass ei ole suurem kui 1 kg, on valimiks ühe originaalpakendi sisu.

6. JUHISED PROOVIDE VÕTMISEKS, ETTEVALMISTAMISEKS JA PAKENDAMISEKS

6.1. **Üldosa**

Proovid tuleb võtta ja ette valmistada võimalikult kiiresti, rakendades vajalikke ettevaatusabinõusid tagamaks, et proovid on väetise suhtes, millest need on võetud, jätkuvalt representatiivsed. Vahendid ja tööpinnad ning proovide hoidmiseks ettenähtud anumad peavad olema puhtad ja kuivad.

6.2. **Valimid**

Valimid võetakse pisteliselt kogu partii ulatuses ja need peavad olema ligikaudu võrdse suurusega.

6.2.1. *Lahtised väetised*

Partii jagatakse mõtteliselt ligikaudu võrdseteks osadeks. Nende osade hulgast valitakse juhuslikult punkti 5.2 kohaselt nõutavale valimite arvule vastav arv osasid ning igast sellisest osast võetakse vähemalt üks proov. Kui punkti 5.1 nõudeid ei ole puisteväetistest proovide võtmisel võimalik täita, tuleb proovid võtta partii teisaldamise käigus (peale- või mahalaadimisel). Sel juhul võetakse proovid eespool määratletud juhuslikult valitud mõttelistest osadest nende teisaldamise käigus.

6.2.2. *Pakendatud väetised*

Pärast punkti 5.2 kohaselt nõutava arvu pakendite väljavalmimist proovivõtmiseks eemaldatakse osa iga pakendi sisust. Vajaduse korral võetakse proovid pärast seda, kui pakendid on üksikult tühjendatud.

6.3. **Koondproovi ettevalmistamine**

Valimid segatakse, et moodustuks üks koondproov.

6.4. **Lõpp-proovi ettevalmistamine**

Koondproovi materjal segatakse hoolega. (1)

Vajaduse korral tuleb koondproovi esmalt minimaalselt 2 kilogrammini vähendada (vähendatud proov), kasutades selleks mehaanilist jagajat või kvarteerimismeetodit.

Valmistatakse ette vähemalt kolm ligikaudu ühesuurust lõpp-proovi, mis vastavad punktis 5.4 esitatud kvantitatiivsetele nõuetele. Iga proov paigutatakse sobivasse õhukindlasse mahutisse. Võetakse kõik vajalikud ettevaatusabinõud, vältimaks proovi omaduste muutumist.

7. LÕPP-PROOVIDE PAKENDAMINE

Mahutid või pakendid pitseeritakse ja märgistatakse (kogu etikett peab sisalduma pitsesis, sellisel, et mahuteid ei oleks võimalik avada pitsesit rikkumata.

8. PROOVIVÕTUPROTOKOLL

Iga proovivõtmise kohta tuleb koostada protokoll, mis võimaldab iga partiid üheselt identifitseerida.

9. PROOVIDE SIHTKOHT

Iga partii kohta saadetakse vähemalt üks lõpp-proov ning analüüsiks vajalik teave võimalikult kiiresti volitatud analüüsilaborisse.

(1) Kõik tükid purustatakse (eraldades need vajadusel proovist ja lisades purustatuna sinna tagasi).

II LISA

VÄETISTE ANALÜÜSIMEETODID

Sisukord

ÜLDISED MÄRKUSED	57
1. PROOVI ETTEVALMISTAMINE	57
2. LÄMMASTIK	59
2.1. Ammooniumlämmastiku määramine	59
2.2. Nitraat- ja ammooniumlämmastiku määramine	69
2.2.1. Ulschi järgi	69
2.2.2. Arndi järgi	71
2.2.3. Devarda järgi	73
2.3. Üldlämmastiku määramine	78
2.3.1. Nitraadivabas kaltsiumtsüaanamiidis	78
2.3.2. Nitraate sisaldavas kaltsiumtsüaanamiidis	80
2.3.3. Uureas	83
2.4. Tsüaanamiidlämmastiku määramine	85
2.5. Biureedi määramine uureas	88
2.6. Lämmastiku eri vormide määramine samas proovis	91
2.6.1. Väetiste puhul, mis sisaldavad lämmastikku nitraat-, ammoonium-, uurea- ja tsüaanamiidlämmastikuna	91
2.6.2. Väetiste puhul, mis sisaldavad lämmastikku ainult nitraat-, ammoonium- ja uurealämmastikuna	105
3. FOSFOR	112
3.1. Ekstraheerimine	112
3.1.1. Mineraalhapetega	112
3.1.2. 2 % sipelghaptega	113
3.1.3. 2 % sidrunhaptega	114
3.1.4. Neutraalse ammooniumtsitraadiga	115
3.1.5. Leeliselise ammooniumtsitraadiga	118
3.1.5.1. Petermanni järgi temperatuuril 65 °C	118
3.1.5.2. Petermanni järgi ümbritseva õhu temperatuuril	120
3.1.5.3. Joulie' järgi	121
3.1.6. Veega	123
3.2. Ekstraheeritud fosfori määramine	124
4. KAALIUM	127
4.1. Vees lahustuva kaaliumi määramine	127

5.	MAGNEESIUM	131
5.1.	Vees lahustuva magneesiumi määramine	131
6.	KLOOR	135
6.1.	Kloriidide määramine orgaanilise ainese puudumisel	135
7.	JAHVATAMISE PEENUS	138
7.1.	Jahvatamise peenuse määramine kuivmeetodil	138
7.2.	Pehmete looduslike fosfaatide jahvatamise peenuse määramine	139

ÜLDISED MÄRKUSED

Laboriseadmed

Meetodite kirjeldamisel ei ole üldisi laboriseadmeid täpselt määratletud, välja arvatud kolbide ja pipettide mahtude osas. Laboriseadmed peavad kõigil juhtudel olema korralikult puhastatud, eriti elementide väikeste koguste määramise puhul.

Kontrollkatsed

Enne analüüsi teostamist tuleb tagada, et kõik seadmed toimivad korralikult ja analüüsitehnikat rakendatakse õigesti; vajaduse korral kasutatakse sel otstarbel teadaoleva koostisega keemilisi ühendeid (nt ammooniumsulfaati, kaaliumdivesiinikfosfaati jne). Sellest olenemata võivad väetiste analüüsimisel saadud tulemused juhul, kui analüüsitehnikat rangelt ei järgita, viidata valele keemilisele koostisele. Samas on teatav arv määramisi empiirilised ja hinnatavad vaid keerulise keemilise koostisega toodete suhtes. Soovitavalt tuleks laboratooriumides võimaluse korral kasutada täpselt määratletud koostisega standardseid kontrollväetisi.

Meetod 1

PROOVI ETTEVALMISTAMINE ANALÜÜSIKS

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse lõpp-proovist võetud proovi analüüsiks ettevalmistamise kord.

2. PÕHIMÕTE

Laboratooriumisse saabunud lõpp-proovi ettevalmistamine hõlmab mitut operatsiooni, tavaliselt sõelamist, jahvatamist ja segamist, mida teostatakse sellisel viisil, et:

- ühelt poolt on analüüsimeetodiga sätestatud väikseim kaalutud kogus laboriproovi suhtes representatiivne;
- teiselt poolt ei tohi väetise peenestusastet ettevalmistamise käigus muuta sel määral, et see mõjutaks märgatavalt selle lahustuvust eri ekstraheerimisreaktiivides.

3. SEADMED

Proovijagaja (ei ole kohustuslik).

0,2 ja 0,5 mm suuruse avaga sõelad.

Korgiga varustatud 250 ml kolvid.

Portselanist uhmrinui ja uhmer või jahvatusmasin.

4. KASUTATAVA TÖÖTLEMISVIISI VALIK

Sissejuhatav märkus

Sobiva toote puhul tuleb alles jätta ainult lõpp-proovi representatiivne osa.

4.1. Lõpp-proovid, mida ei tohi jahvatada

Kaltsiumnitraat, kaltsiummagneesiumnitraat, naatriumnitraat, tšiili salpeeter, kaltsiumtsüaanamiid, nitraadilisanidiga kaltsiumtsüaanamiid, ammooniumsulfaat, üle 30 % lämmastikisisaldusega ammooniumnitraadid, urea, aluseline räbu, osaliselt lahustuvaks muudetud looduslik fosfaat, sadestatud dikaltsiumfosfaat-dihüdraat, kaltsineeritud fosfaat, alumiiniumkaltsiumfosfaat, peenestatud fosforiidihüb.

4.2. Lõpp-proovid, mis tuleb osadeks jagada ja millest osa tuleb jahvatada

Need on tooted, mille puhul teatavad määramised teostatakse ilma eelneva jahvatamiseta (näiteks jahvatamise peenuse määramine) ning muud määramised pärast jahvatamist. Need hõlmavad kõiki liitväetisi, mis sisaldavad järgmisi fosfaatkomponente: aluseline räbu, alumiiniumkaltsiumfosfaat, kaltsineeritud fosfaat, peenestatud fosforiidihüb ja osaliselt lahustuvaks muudetud looduslik fosfaat. Kõnealuste toodete puhul jagatakse lõpp-proov proovijagajat kasutades või kvarteerimise teel kaheks võimalikult identseks osaks.

4.3. Lõpp-proovid, mille puhul kõik määramised teostatakse jahvatatud tootega

Jahvatada tuleb ainult lõpp-proovi representatiivne osa. Nende toodete hulka kuuluvad kõik muud loetus toodud väetised, mida ei mainita punktides 4.1 ega 4.2.

5. MEETOD

Punktides 4.2 ja 4.3 osutatud lõpp-proovi osa sõelutakse kiiresti läbi 0,5 mm suuruste avadega sõela. Jääk jahvatatakse jämedalt, et saada toode, mis sisaldab minimaalselt peeneid osakesi, ning seejärel see sõelutakse. Jahvatamine peab toimuma sellistes tingimustes, mille puhul ainet oluliselt ei kuumutata. Operatsiooni korratakse nii mitu korda kui vajalik, kuni jääki enam ei teki, ning seda tehakse koostisosade (vee, ammoniaagi) sisalduse suurenemise või vähenemise vältimiseks võimalikult kiiresti. Kogu jahvatatud ja sõelatud toode paigutatakse puhtasse kolbi, mida on võimalik sulgeda.

Enne analüüsi jaoks väljakaalumist tuleb kogu proov korralikult segada.

6. ERIJUHUD

a) Väetised, mis koosnevad mitme kategooria kristallide segust

Sel juhul toimub sageli kristallide eraldumine. Seepärast on proovi purustamine ja läbi 0,200 mm suuruste avadega sõela juhtimine hädavajalik. Näide: ammooniumfosfaadi ja kaaliumnitraadi segud. Kõnealuste toodete puhul soovitatakse jahvatada kogu lõpp-proov.

b) Raskesti jahvatatav jääk, mis ei sisalda väetavaid aineid

Jääk kaalutakse ja selle mass võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

c) Kuumutamisel lagunevad tooted

Jahvatamine tuleb teostada nii, et kuumutamist välditakse täielikult. Sel juhul on soovitatav kasutada peenestamiseks uhmrit. Näide: kaltsiumtsüaanamiidi ja ureat sisaldavad liitväetised.

d) Ebatavaliselt niisked või jahvatamisel pastataoliseks muutuvad tooted

Homogeensuse tagamiseks tuleb valida kõige väiksemate avadega sõel, mis sobib kasutamiseks tükikide käsitsi või uhmrinuiaga purustamise puhul. Kõnealust niiskumist võib esineda segude puhul, mille mõned koostisosad sisaldavad kristallisatsioonivett.

Meetodid 2

LÄMMASTIK

Meetod 2.1

AMMOONIUMLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse ammooniumlämmastiku määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Kõik lämmastikväetised, sealhulgas liitväetised, mis sisaldavad lämmastikku üksnes ammooniumsoolade kujul või nitraatide ja ammooniumsoolade kujul.

Meetodit ei kohaldata ureat, tsüaanamiidi ega muid orgaanilisi lämmastikühendeid sisaldavate väetiste suhtes.

3. PÕHIMÕTE

Ammoniaagi väljatõrjumine naatriumhüdroksiidi liiaga; destilleerimine; ammoniaagi saagise määramine teadaolevas koguses väävelhappe standardlahuses ja happe liia tiitrimine naatrium- või kaaliumhüdroksiidi standardlahusega.

4. REAKTIIVID

Süsihappegaasi- ja lämmastikühenditevaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Lahjendatud soolhape: ühele mahuosale HCl-le ($d = 1,18$) lisatakse üks mahuosa vett.

4.2. 0,1 N väävelhape
4.3. Karbonaadivaba 0,1 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus } variandi a puhul.

4.4. 0,2 N väävelhape
4.5. Karbonaadivaba 0,2 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus } variandi b puhul (vt märkus 2).

4.6. 0,5 N väävelhape
4.7. Karbonaadivaba 0,5 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus } variandi c puhul (vt märkus 2).

4.8. Ammoniaagivaba naatriumhüdroksiidi lahus, umbes 30 % NaOH ($d = 1,33$).

4.9. Indikaatorlahused.

- 4.9.1. Segaindikaator.
- Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.
- Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.
- Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.
- See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust kasutatakse koguses 0,5 ml (10 tilka).
- 4.9.2. Metüülpunase indikaatorlahus.
- 0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis. Lisatakse vett kuni 100 ml-ni ja vajadusel filtreeritakse. Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.
- 4.10. Soolhappes pestud ja kaltsineeritud pimsskivi keemistsentrid.
- 4.11. Ammooniumsulfaat analüüsi teostamiseks.
5. SEADMED
- 5.1. Destilleerimisaparaat, mis koosneb kaitseotsaku abil kondensaatoriga ühendatud sobiva mahuga ümarkolvist.
- Märkus 1
- Käesoleva määramise jaoks heakskiidetud ja soovitatava seadmestiku eri tüüpe on kujutatud joonistel 1, 2, 3 ja 4, kus on toodud ära kõik nende konstruktsioonilised omadused.
- 5.2. 10, 20, 25, 50, 100 ja 200 ml pipetid.
- 5.3. 500 ml mõõtekolb.
- 5.4. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Vt meetod 1.
7. ANALÜÜSIMEETOD
- 7.1. **Lahuse valmistamine**
- Prooviga teostatakse toatemperatuuril vees lahustuvuse katse proportsioonis 2 % (mass/maht). Vastavalt tabelis 1 toodud väärtusele kaalutakse 0,001 g täpsusega 5, 7 või 10 g ettevalmistatud proovi ja asetatakse see 500 ml mõõtekolbi. Vastavalt lahustuvuskatse tulemusele jätkatakse järgmiselt.
- a) *Vees täielikult lahustuvad tooted*
- Kolbi lisatakse proovi lahustamiseks vajalik kogus vett; loksutatakse ning pärast proovi täielikku lahustumist täidetakse kolb ettenähtud mahuni ja segatakse põhjalikult.
- b) *Tooted, mis vees täielikult ei lahustu*
- Kolbi lisatakse 50 ml vett ja seejärel 20 ml soolhapet (4.1). Loksutatakse. Jätetakse seisma, kuni süsihappegaasi eraldumine on lõppenud. Lisatakse 400 ml vett ja loksutatakse pöördloksutil (5.4) pool tundi. Lisatakse vett kuni ettenähtud mahuni, segatakse ja filtreeritakse läbi kuiva filtri kuiva nõusse.

7.2. Lahuse analüüs

Vastuvõtukolbi asetatakse vastavalt valitud variandile tabelis 1 sätestatud mõõdetud kogus väävelhappe standardlahust. Lisatakse sobiv kogus valitud indikaatorlahust (4.9.1 või 4.9.2) ja vajadusel vett, et saadud maht oleks vähemalt 50 ml. Kondensaatori pikendustoru ots peab jääma lahusepinnast allapoole.

Tabelile vastav selge lahuse alikvoot⁽¹⁾ viiakse gradueeritud pipeti abil aparadi destillatsioonikolbi. Lisatakse vett, et saadud kogumaht oleks umbes 350 ml, ja mitu pimsskivigraanulit keemise reguleerimiseks.

Destilleerimisaparaat pannakse kokku ning destillatsioonikolvi sisule lisatakse hoolega ammoniaagikadu vältides 10 ml kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahust (4.8) või 20 ml nimetatud reaktiivi juhul, kui uuritava proovi lahustamiseks kasutati 20 ml soolhapet (4.1). Kolbi soojendatakse pikkamööda, vältides tugevat keemist. Kui keemine algab, viiakse läbi destilleerimine kiirusega umbes 100 ml 10–15 minuti jooksul; destillaadi kogumaht peaks olema umbes 250 ml⁽²⁾. Kui ammoniaaki tõenäoliselt enam ei eraldu, paigutatakse vastuvõtukolb madalamale nii, et kondensaatori pikendustoru ots jääks vedelikupinna kohale.

Järgnevat destillaati kontrollitakse sobiva reaktiiviga, tagamaks, et kogu ammoniaak on täielikult destilleeritud. Kondensaatori pikendustoru pestakse vähese veega ja happe liiga tiitritakse kasutatud variandi puhul ettenähtud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi standardlahusega (vt märkus 2).

Märkus 2

Tagasitiitrimiseks võib kasutada erineva kontsentratsiooniga standardlahuseid tingimusel, et tiitrimiseks kasutatavad mahud ei ületa võimaluse korral 40–45 ml.

7.3. Pimekatse

Pimekatse teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.4. Kontrollkatse

Enne analüüside teostamist kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks värskest valmistatud ammooniumsulfaadi lahuse (4.11) alikvooti, mis sisaldab valitud variandi puhul sätestatud maksimaalset lämmastikukogust.

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Analüüsi tulemus väljendatakse ammooniumlämmastiku protsentuaalse sisaldusena analüüsimiseks saabunud väetises.

9. LISAD

Nagu on täpsustatud punkti 5.1 "Seadmed" märkuses 1, osutavad joonised 1, 2, 3 ja 4 käesolevas dokumendis kasutatud eri tüüpi seadmete konstruktsioonilistele omadustele.

⁽¹⁾ Tabeli 1 kohaselt võetud alikvoodis sisalduva ammooniumlämmastiku kogus on umbes:

- 0,05 g variandi a puhul;
- 0,10 g variandi b puhul;
- 0,20 g variandi c puhul.

⁽²⁾ Kondensaator peab olema reguleeritud nii, et oleks tagatud kondensaadi pidev vool. Destilleerimine tuleks lõpule viia 30–40 minutiga.

Tabel 1

Ammooniumlämmastiku ning ammoonium- ja nitraatlämmastiku määramine väetistes
Meetodi kõigi variantide a, b ja c puhul teostatava kaalumise, lahustamise ja arvutamise tabel

Variant a

Destilleeritava lämmastiku suurim ligikaudne kogus: 50 mg.

Vastuvõtukolbi viidava 0,1 N väävelhappe kogus: 50 ml.

Tagasitiitrimine 0,1 N NaOH või KOH-ga.

Deklareeritud kogus (N%)	Kaalutav kogus (g)	Lahjendus (ml)	Destilleeritava proovi lahus (ml)	Tulemuse väljendamine ⁽¹⁾ (N% = (50 - A) F)
0- 5	10	500	50	(50 - A) × 0,14
5-10	10	500	25	(50 - A) × 0,28
10-15	7	500	25	(50 - A) × 0,40
15-20	5	500	25	(50 - A) × 0,56
20-40	7	500	10	(50 - A) × 1,00

Variant b

Destilleeritava lämmastiku suurim ligikaudne kogus: 100 mg.

Vastuvõtukolbi viidava 0,2 N väävelhappe kogus: 50 ml.

Tagasitiitrimine 0,2 N NaOH või KOH-ga.

Deklareeritud kogus (N%)	Kaalutav kogus (g)	Lahjendus (ml)	Destilleeritava proovi lahus (ml)	Tulemuse väljendamine ⁽¹⁾ (N% = (50 - A) F)
0- 5	10	500	100	(50 - A) × 0,14
5-10	10	500	50	(50 - A) × 0,28
10-15	7	500	50	(50 - A) × 0,40
15-20	5	500	50	(50 - A) × 0,56
20-40	7	500	20	(50 - A) × 1,00

Variant c

Destilleeritava lämmastiku suurim ligikaudne kogus: 200 mg.

Vastuvõtukolbi viidava 0,5 N väävelhappe kogus: 35 ml.

Tagasitiitrimine 0,5 N NaOH või KOH-ga.

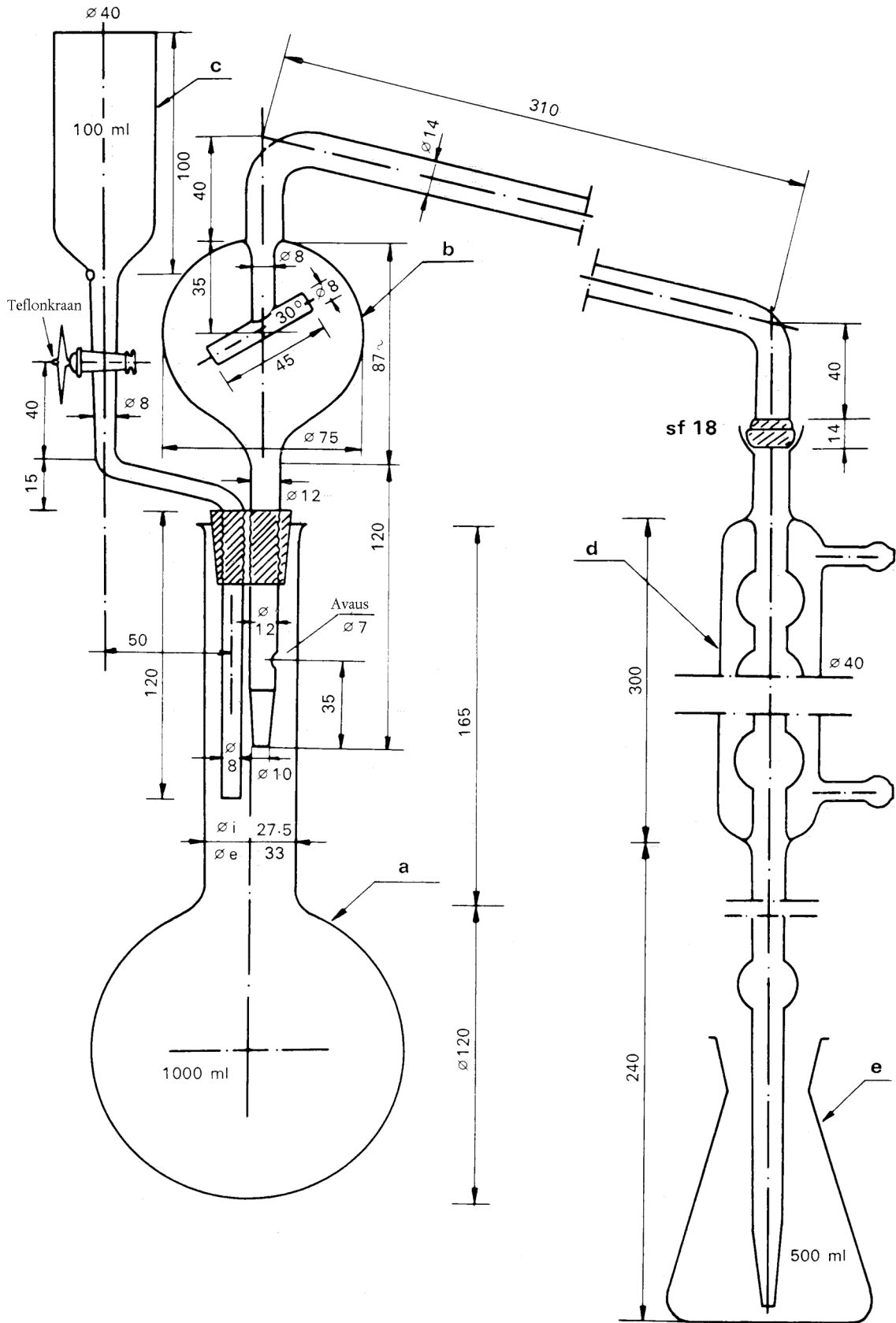
Deklareeritud kogus (N%)	Kaalutav kogus (g)	Lahjendus (ml)	Destilleeritava proovi lahus (ml)	Tulemuse väljendamine ⁽¹⁾ (N% = (50 - A) F)
0- 5	10	500	200	(35 - A) × 0,175
5-10	10	500	100	(35 - A) × 0,350
10-15	7	500	100	(35 - A) × 0,500
15-20	5	500	100	(35 - A) × 0,700
20-40	5	500	50	(35 - A) × 1,400

⁽¹⁾ Tulemuse väljendamise valemis:

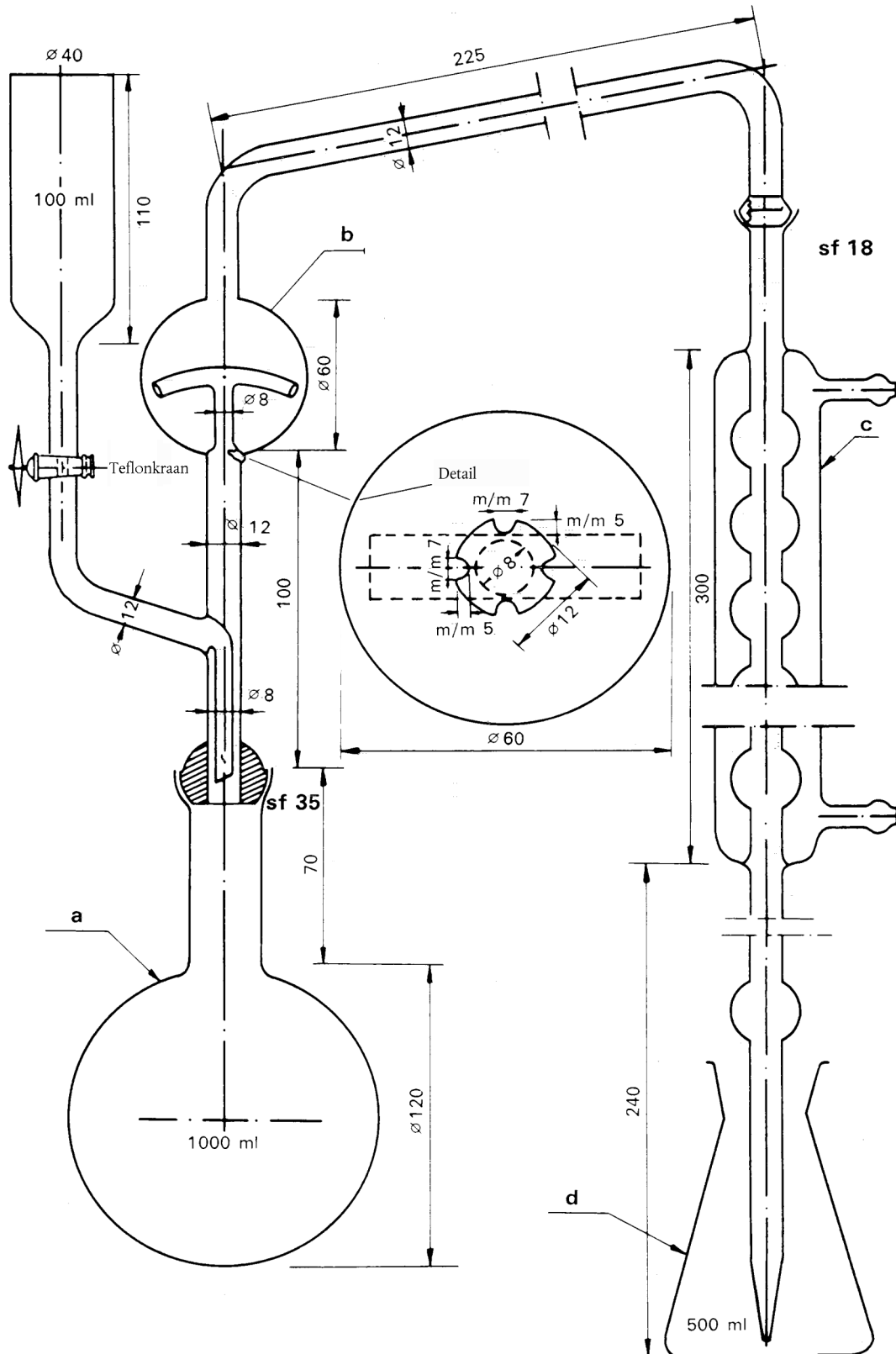
50 või 35 = vastuvõtukolbi asetatava väävelhappe standardlahuse kogus milliliitrites;

A = tagasitiitrimiseks kasutatud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi kogus milliliitrites;

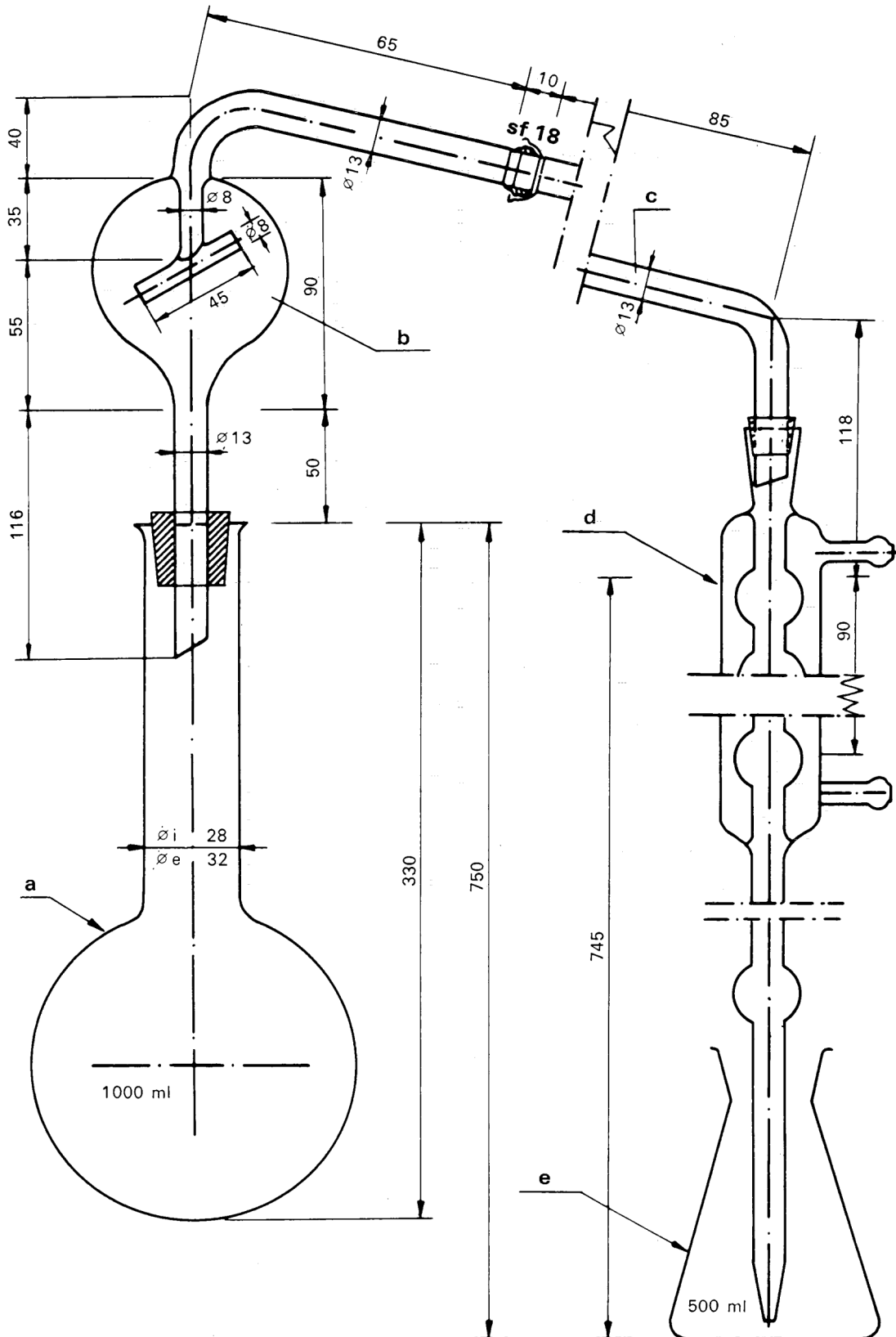
F = tegur, mis hõlmab kaalutud kogust, lahjendust, proovi destilleeritavat alikvooti ja vastavat mahuekvivalenti.



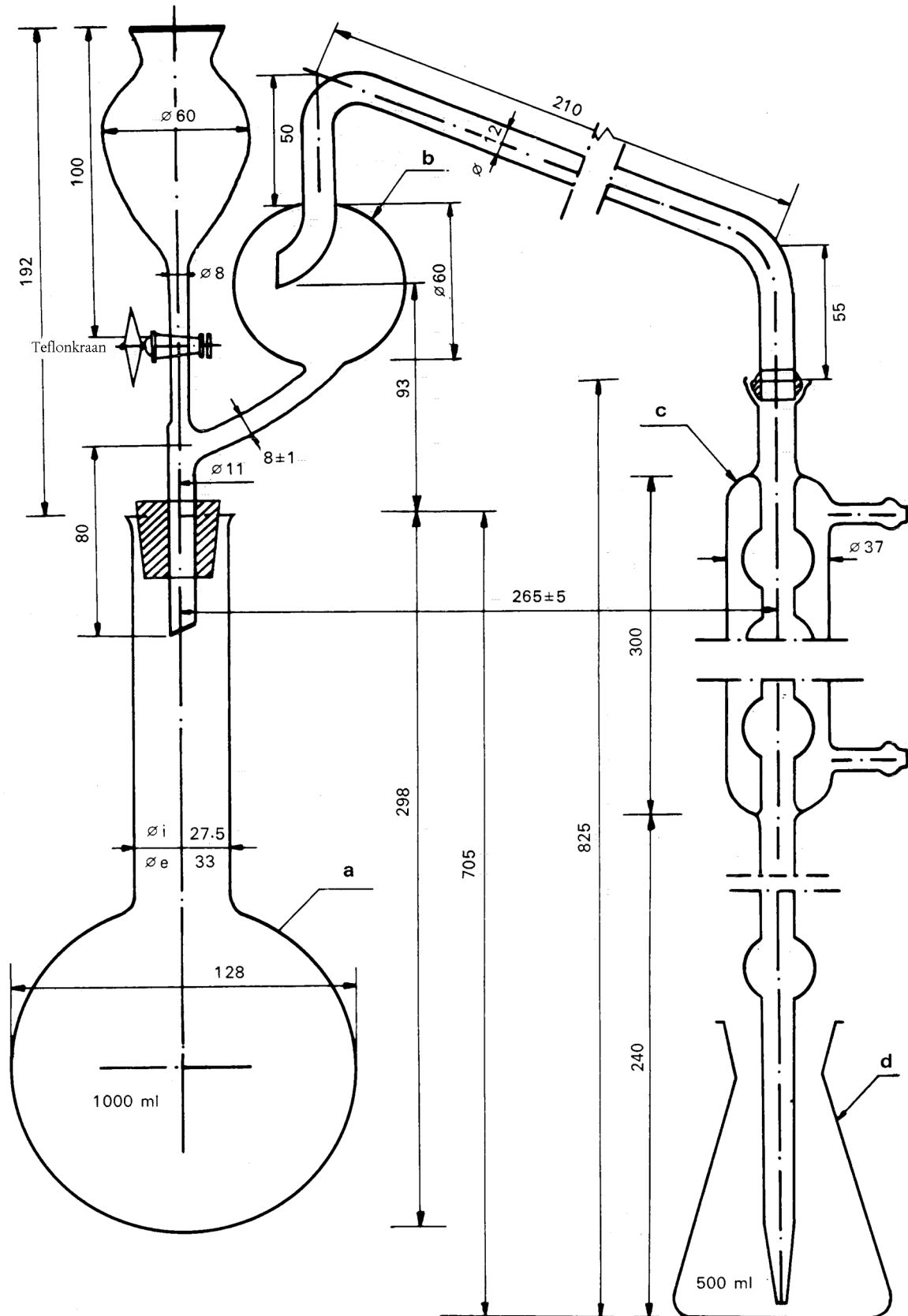
Joonis 1



Joonis 2



Joonis 3



Joonis 4

Jooniste 1, 2, 3 ja 4 selgitused*Joonis 1*

- a) Pikakaelaline ümarkolb mahuga 1 000 ml.
- b) Kaitseotsakuga destilleerimistoru, mis on ühendatud kondensaatoriga kerakujulise ühenduse (nr 18) abil (kondensaatoriga ühendamiseks kasutatava kerakujulise ühenduse võib asendada sobiva kummist ühendusega).
- c) Teflonkraaniga lehter naatriumhüdroksiidi lisamiseks (kraani võib samuti asendada klambersulguriga kummist ühendusega).
- d) Kuue reservuaariga kondensaator, mille sisenemisaval on kerakujuline ühendus (nr 18) ja mis on väljumisavale paigaldatud väikese kummist ühenduse abil ühendatud klaasist pikendustoruga (kui destilleerimistoru ühendatakse kummivooliku abil, võib kerakujulise ühenduse asendada sobiva kummikorgiga).
- e) 500 ml kolb destillaadi kogumiseks.

Seadmed on valmistatud boorsilikaatklaasist.

Joonis 2

- a) Kerakujulise ühendusega (nr 35) lühikese kaelaga ümarkolb mahuga 1 000 ml.
- b) Kaitseotsakuga destilleerimistoru, millel on kerakujuline ühendus (nr 35) sisenemisaval ja kerakujuline ühendus (nr 18) väljumisaval ning mis on küljel ühendatud teflonkraaniga lehtriga naatriumhüdroksiidi lisamiseks.
- c) Kuue reservuaariga kondensaator, mille sisenemisaval on kerakujuline ühendus (nr 18) ja mis on väljumisavale paigaldatud väikese kummist ühenduse abil ühendatud klaasist pikendustoruga.
- d) 500 ml kolb destillaadi kogumiseks.

Seadmed on valmistatud boorsilikaatklaasist.

Joonis 3

- a) Lehtersuudmega pikakaelaline ümarkolb mahuga 750 või 1 000 ml.
- b) Kaitseotsakuga destilleerimistoru, mille väljumisaval on kerakujuline ühendus (nr 18).
- c) Tilgutuskoonusega põlvtoru, mille sisenemisaval on kerakujuline ühendus (nr 18) (destilleerimistoruga ühendamiseks võib kerakujulise ühenduse asemel kasutada kummivoolikut).
- d) Kuue reservuaariga kondensaator, mis on väljumisavale paigaldatud väikese kummist ühenduse abil ühendatud klaasist pikendustoruga.
- e) 500 ml kolb destillaadi kogumiseks.

Seadmed on valmistatud boorsilikaatklaasist.

Joonis 4

- a) Lehtersuudmega pikakaeline ümarkolb mahuga 1 000 ml.
- b) Kaitseotsakuga destilleerimistoru, mille väljumisaval on kerakujuline ühendus (nr 18) ning mis on küljel ühendatud teflonkraaniga lehtriga naatriumhüdroksiidi lisamiseks (kerakujulise ühenduse asemel võib kasutada sobivat kummikorki; kraani võib asendada sobiva klambersulguriga kummist ühendusega).
- c) Kuue reservuaariga kondensaator, mille sisenemisaval on kerakujuline ühendus (nr 18) ja mis on väljumisavale paigaldatud kummist ühenduse abil ühendatud klaasist pikendustoruga (kui destilleerimistoru ühendatakse kummivooliku abil, võib kerakujulise ühenduse asendada sobiva kummikorgiga).
- d) 500 ml kolb destillaadi kogumiseks.

Seadmed on valmistatud boorsilikaatklaasist.

Meetodid 2.2

NITRAAT- JA AMMOONIUMLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE

Meetod 2.2.1

NITRAAT- JA AMMOONIUMLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE ULSCHI JÄRGI

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse redutseerimise teel nitraat- ja ammoniumlämmastiku määramise kord Ulschi järgi.

2. KASUTUSVALDKOND

Kõik lämmastikväetised, sealhulgas liitväetised, mis sisaldavad lämmastikku üksnes nitraatide kujul või ammoniaagi ja nitraatide kujul.

3. PÕHIMÕTE

Nitraatide ja nitritite redutseerimine ammoniaagiks metallilise raua abil happelises keskkonnas ning sel viisil moodustunud ammoniaagi väljatõrjumine naatriumhüdroksiidi liiaga: ammoniaagi destilleerimine ja ammoniaagi saagise määramine teadaolevas koguses väävelhappe standardlahuses. Väävelhappe liia tiitrimine naatrium- või kaaliumhüdroksiidi standardlahusega.

4. REAKTIIVID

Süsihappegaasi- ja lämmastikühenditevaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Lahjendatud soolhappe: ühele mahuosale HCl-le ($d = 1,18$) lisatakse üks mahuosa vett.

4.2. 0,1 N väävelhape.

4.3. Karbonaadivaba 0,1 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus.

4.4. Ammoniaagivaba väävelhappelahus, ligikaudu 30 % H_2SO_4 (mass/maht).

4.5. Vesinikuga redutseeritud rauapulber (ettenähtud rauakogusega peab olema võimalik redutseerida vähemalt 0,05 g nitraatlämmastikku).

4.6. Ammoniaagivaba naatriumhüdroksiidi lahus, ligikaudu 30 % NaOH ($d = 1,33$).

4.7. Indikaatorlahused.

4.7.1. Segaindikaator.

Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.

Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.

Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.

See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust kasutatakse koguses 0,5 ml (10 tilka).

- 4.7.2. Metüülpunase indikaatorlahus.
- 0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis. Lisatakse vett kuni 100 ml-ni ja vajadusel filtreeritakse.
- Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.
- 4.8. Soolhappes pestud ja kaltsineeritud pimsskivi keemistsentrid.
- 4.9. Naatriumnitraat analüüsi teostamiseks.
5. SEADMED
- Vt meetod 2.1 "Ammooniumlämmastiku määramine".
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Vt meetod 1 "Proovi ettevalmistamine".
7. Analüüsimetod
- 7.1. **Lahuse valmistamine**
- Vt meetod 2.1 "Ammooniumlämmastiku määramine".
- 7.2. **Analüüsi käik**
- Vastuvõtukolbi asetatakse meetodi 2.1 tabelis 1 (variant a) sätestatud täpselt mõõdetud kogus väävelhappe standardlahust ning lisatakse sobiv kogus indikaatorlahust 4.7.1 või 4.7.2. Kondensaatori pikendustoru ots peab vastuvõtukolvis jääma happe standardlahuse pinnast allapoole.
- Meetodi 2.1 tabelile 1 (variandile a) vastav selge lahuse alikvoot viiakse gradueeritud pipeti abil aparadi destillatsioonikolbi. Lisatakse 350 ml vett ja 20 ml 30 % väävelhappelahust (4.4), segatakse ja lisatakse 5 g redutseeritud rauda (4.5). Kolvi kaela pestakse mitme milliliitri veega ja sellele asetatakse väike pika varrega lehter. Kuumutatakse tund aega keeva vee vannis ning seejärel pestakse lehtri vart mõne milliliitri veega.
- Ammoniaagikadu vältides lisatakse destillatsioonikolvi sisule 50 ml kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahust (4.6) või 60 ml kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahust (4.6) juhul, kui proovi lahustamiseks kasutati 20 ml soolhapet (1 + 1) (4.1). Destilleerimisaparaat pannakse kokku. Ammoniaak destilleeritakse meetodis 2.1 sätestatud korras.
- 7.3. **Pimekatse**
- Pimekatse (ilma proovita) teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.
- 7.4. **Kontrollkatse**
- Enne analüüsimist kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks värskelt valmistatud naatriumnitraadi lahust (4.9), mis sisaldab 0,045–0,050 g lämmastikku.
8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE
- Analüüsi tulemus väljendatakse nitraatlämmastiku või kombineeritud ammoonium- ja nitraatlämmastiku protsentuaalse sisaldusena analüüsimiseks saanud väetises.

Meetod 2.2.2

NITRAAT- JA AMMOONIUMLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE ARNDI JÄRGI

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse redutseerimise teel nitraat- ja ammooniumlämmastiku määramise kord Arndi järgi (kohandatud kõigi variantide a, b ja c jaoks).

2. KASUTUSVALDKOND

Vt meetod 2.2.1.

3. PÕHIMÕTE

Nitraatide ja nitritite redutseerimine ammoniaagiks neutraalses vesilahuses magneesiumkloriidi juuresolekul metallisulami abil, mis koosneb 60 % ulatuses Cu-st ja 40 % ulatuses Mg-st (Arndi sulam).

Ammoniaagi destilleerimine ja saagise määramine teadaolevas koguses väävelhappe standardlahuses. Happe liia tiitrimine naatrium- või kaaliumhüdroksiidi standardlahusega.

4. REAKTIIVID

Süsihappegaasi- ja lämmastikuühenditevaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Lahjendatud soolhape: ühele mahuosale HCl-le ($d = 1,18$) lisatakse üks mahuosa vett.

4.2. 0,1 N väävelhape

4.3. Karbonaadivaba 0,1 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus

} variandi a puhul.

4.4. 0,2 N väävelhape

4.5. Karbonaadivaba 0,2 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus

} variandi b puhul (vt meetodi 2.1 märkus 2).

4.6. 0,5 N väävelhape

4.7. Karbonaadivaba 0,5 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus

} variandi c puhul (vt meetodi 2.1 märkus 2).

4.8. Ligikaudu 0,2 N naatriumhüdroksiidi lahus.

4.9. Arndi sulam analüüsi teostamiseks: pulbristatud nii, et see läbiks sõela, mille avade suurus on väiksem kui 1 mm.

4.10. 20 % magneesiumkloriidi lahus.

Üheliitrisel seisukolvis lahustatakse 200 g magneesiumkloriidi ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ligikaudu 600–700 ml vees. Vahutamise vältimiseks lisatakse 15 g magneesiumsulfaati ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Pärast lahustamist lisatakse 2 g magneesiumoksiidi ja mõned pimsskivi keemistsentrid ning kontsenteeritakse suspensiooni keetmise teel 200 ml-ni, kõrvaldades sel teel reaktiividest kõik ammoniaagijäägid. Jahutatakse, lisatakse vett kuni ühe liitrini ja filtreeritakse.

4.11. Indikaatorlahused.

4.11.1. Segaindikaator.

Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.

Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.

Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.

See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust kasutatakse koguses 0,5 ml (10 tilka).

4.11.2. Metüülpunase indikaatorlahus.

0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis. Lisatakse vett kuni 100 ml-ni ja vajadusel filtreeritakse. Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.

4.11.3. Kongo punase indikaatorlahus.

3 g kongo punast lahustatakse ühes liitris soojas vees ja vajadusel filtreeritakse pärast jahtumist. Seda indikaatorit võib kasutada kahe eespool kirjeldatud indikaatori asemel happeekstraktide neutraliseerimisel enne destilleerimist, lisades 0,5 ml indikaatorlahust 100 ml neutraliseeritava vedeliku kohta.

4.12. Soolhappes pestud ja kaltsineeritud pimsskivi keemistsentrid.

4.13. Naatriumnitraat analüüsi teostamiseks.

5. SEADMED

Vt meetod 2.1 "Ammooniumlämmastiku määramine".

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSIMEETOD

7.1. **Lahuse valmistamine analüüsi teostamiseks**

Vt meetod 2.1 "Ammooniumlämmastiku määramine".

7.2. **Lahuse analüüs**

Vastuvõtukolbi asetatakse vastavalt valitud variandile meetodi 2.1 tabelis 1 sätestatud täpselt mõõdetud kogus väävelhappe standardlahust. Lisatakse sobiv kogus valitud indikaatorlahust (4.11.1 või 4.11.2) ja lõpuks piisavalt vett, et saadud maht oleks vähemalt 50 ml. Kondensaatori pikendustoru ots peab jääma lahusepinnast allapoole.

Gradueeritud pipetti kasutades võetakse tabelile 1 vastav selge lahuse sobiv alikvoot ning asetatakse see destillatsioonikolbi.

Lisatakse piisavalt vett, et saadud kogumaht oleks umbes 350 ml (vt märkus 1), 10 g Arndi sulamit (4.9), 50 ml magneesiumkloriidi lahust (4.10) ja mõned pimsskivigraanulid (4.12). Kolb ühendatakse kiiresti destilleerimisaparaadiga. Kuumutatakse õrnalt umbes 30 minutit. Seejärel suurendatakse kuumust ammoniaagi destilleerimiseks. Destilleerimist jätkatakse umbes ühe tunni jooksul. Pärast selle aja möödumist peaks kolvis olev jääk omandama siirupitaolise konsistentsi. Kui destilleerimine on lõppenud, tiitritakse vastuvõtukolvis oleva happe liia kogus vastavalt meetodis 2.1 sätestatud töö käigule.

Märkus 1

Kui proovi lahus on happeline (tulenevalt 20 ml HCl (1 + 1) (4.1) lisamisest proovi lahustamiseks), neutraliseeritakse analüüsiks võetud alikvoot järgmiselt: alikvooti sisaldavasse destillatsioonikolbi lisatakse ligikaudu 250 ml vett, vajalik kogus ühte indikaatoritest (4.11.1, 4.11.2, 4.11.3) ja loksutatakse ettevaatlikult.

Neutraliseeritakse 2 N naatriumhüdroksiidi lahusega (4.8) ja hapestatakse uuesti tilga soolhappega (1 + 1) (4.1). Seejärel jätkatakse punktis 7.2 (teine rida) kirjeldatud viisil.

7.3. Pimekatse

Pimekatse teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.4. Kontrollkatse

Enne analüüsimist kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks värskest valmistatud naatriumnitraadi lahust (4.13), mis sisaldab olenevalt valitud variandist 0,050–0,150 g nitraatlämmastikku.

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Vt meetod 2.2.1.

Meetod 2.2.3

NITRAAT- JA AMMOONIUMLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE DEVARDA JÄRGI

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse redutseerimise teel nitraat- ja ammooniumlämmastiku määramise kord Devarda järgi (kohandatud kõigi variantide a, b ja c jaoks).

2. KASUTUSVALDKOND

Vt meetod 2.2.1.

3. PÕHIMÕTE

Nitraatide ja nitritite redutseerimine ammoniaagiks tugevalt leeliselises lahuses metallisulami abil, mis koosneb 45 % ulatuses Al-st, 5 % ulatuses Zn-st ja 50 % ulatuses Cu-st (Devarda sulam). Ammoniaagi destilleerimine ja saagise määramine teadaolevas koguses väävelhappe standardlahuses; väävelhappe liia tiitrimine naatrium- või kaaliumhüdroksiidi standardlahusega.

4. REAKTIIVID

Süsihappegaasi- ja lämmastikühenditevaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Lahjendatud soolhape: ühele mahuosale HCl-le ($d = 1,18$) lisatakse üks mahuosa vett.

4.2. 0,1 N väävelhape
4.3. Karbonaadivaba 0,1 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus

} variandi a puhul.

4.4. 0,2 N väävelhape
4.5. Karbonaadivaba 0,2 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus

} variandi b puhul (vt meetodi 2.1 märkus 2).

4.6. 0,5 N väävelhape
4.7. Karbonaadivaba 0,5 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus

} variandi c puhul (vt meetodi 2.1 märkus 2).

4.8. Devarda sulam analüüsi teostamiseks.

Pulbristatud nii, et sellest 90–100 % läbiks sõela, mille avade suurus on väiksem kui 0,25 mm, ja 50–75 % läbiks sõela, mille avade suurus on väiksem kui 0,075 mm.

Soovitav on kasutada eelnevalt pakendatud pudeleid, mis sisaldavad maksimaalselt 100 g sulamit.

4.9. Ammoniaagivaba naatriumhüdroksiidi lahus, ligikaudu 30 % NaOH ($d = 1,33$).

4.10. Indikaatorlahused.

4.10.1. Segaindikaator.

Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.

Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.

Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.

See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust kasutatakse koguses 0,5 ml (10 tilka).

- 4.10.2. Metüülpunase indikaator.
- 0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis. Lisatakse vett kuni 100 ml-ni ja vajadusel filtreeritakse.
- Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.
- 4.11. 95–96 % etanool.
- 4.12. Naatriumnitrat analüüsi teostamiseks.
5. SEADMED
- Vt meetod 2.1.
- 5.1. Destilleerimisaparaat, mis koosneb sobiva mahuga ümarkolvist, mis on kaitseotsakuga destilleerimistoru abil ühendatud kondensaatoriga ja varustatud lisaks sellele vastuvõtukolvile paigaldatud mullipüüdjaga, vältimaks ammoniaagikadu.
- Käesoleva määramise jaoks heakskiidetud seadmetüüpi on kujutatud joonisel 5, kus on toodud ära kõik selle konstruktsioonilised omadused.
- 5.2. 10, 20, 25, 50, 100 ja 200 ml pipetid.
- 5.3. 500 ml mõõtekolb.
- 5.4. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Vt meetod 1.
7. ANALÜÜSI KÄIK
- 7.1. **Lahuse valmistamine analüüsi teostamiseks**
- Vt meetod 2.1 “Ammooniumlämmastiku määramine”.
- 7.2. **Lahuse analüüs**
- Lahuse alikvoodis leiduva nitraatlämmastiku kogus ei tohi ületada tabelis 1 sätestatud maksimumkogust.
- Vastuvõtukolbi asetatakse vastavalt valitud variandile tabelis 1 sätestatud täpselt mõõdetud kogus väävelhappe standardlahust. Lisatakse sobiv kogus valitud indikaatorlahust (4.10.1 või 4.10.2) ja lõpuks piisavalt vett, et saadud maht oleks vähemalt 50 ml. Kondensaatori pikendustoru ots peab jääma lahusepinnast allapoole. Mullipüüdja täidetakse destilleeritud veega.
- Gradueeritud pipetti kasutades võetakse meetodi 2.1 tabelile 1 vastav alikvoot ning asetatakse see destillatsioonikolbi.
- Destillatsioonikolbi lisatakse piisavalt vett, et saadud maht oleks 250–300 ml, 5 ml etanooli (4.11) ja 4 g Devarda sulamit (4.8). (Vt märkus 2.)
- Ammoniaagikao vältimiseks vajalikke ettevaatusabinõusid rakendades lisatakse kolbi ligikaudu 30 ml 30 % naatriumhüdroksiidi lahust (4.9) ning happes lahustuvate proovide puhul lisaks veel täiendav kogus nimetatud reaktiivi, mis on piisav analüüsiks võetud alikvoodis sisalduva soolhappe (4.1) koguse neutraliseerimiseks. Destillatsioonikolb ühendatakse aparaadiga ning veendutakse, et ühenduskohad on tihedad. Kolbi loksutatakse selle sisu segamiseks ettevaatlikult.

Soojendatakse õrnalt, nii et vesiniku vabanemine väheneb umbes poole tunni jooksul märgatavalt ja vedelik keeb. Destilleerimist jätkatakse kuumust suurendades, nii et vähemalt 200 ml vedelikku destilleerub umbes 30 minutiga (destilleerimine ei tohi kesta kauem kui 45 minutit).

Kui destilleerimine on lõppenud, ühendatakse vastuvõtukolb aparadi küljest lahti ning pikendustoru ja mullipüüdjat pestakse hoolikalt, kogudes loputusvedeliku tiitrimiskolbi. Happe liiga tiitritakse vastavalt meetodis 2.1 sätestatud töö käigule.

Märkus 2

Kaltsiumsoolade, näiteks kaltsiumnitraadi ja kaltsiumammooniumnitraadi esinemise korral tuleb Ca(OH)_2 moodustumise vältimiseks lisada enne destilleerimist alikvoodis sisalduva proovi iga grammi kohta 0,700 g naatriumfosfaati ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

7.3. **Pimekatse**

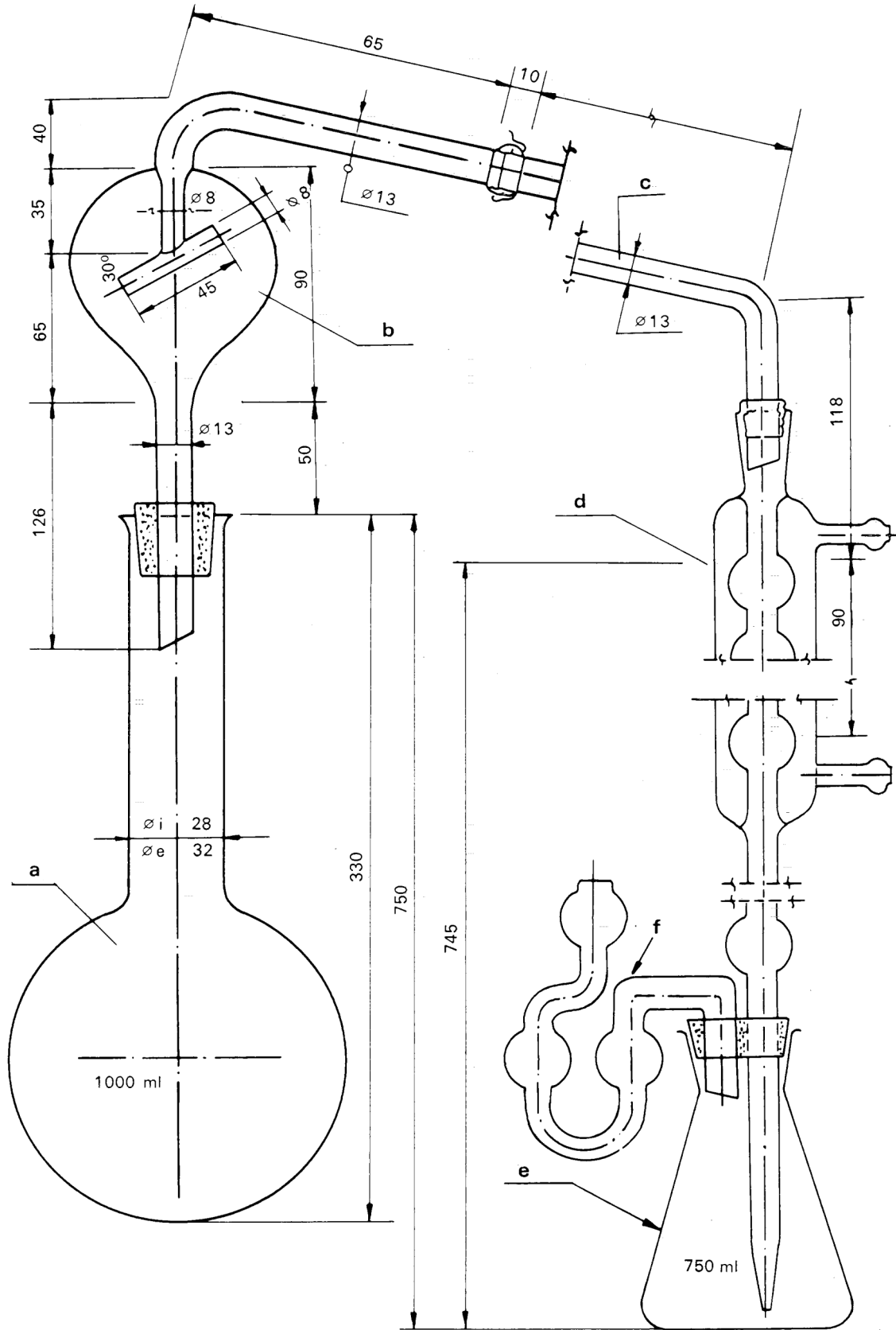
Pimekatse teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.4. **Kontrollkatse**

Enne analüüsi teostamist kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks värskest valmistatud naatriumnitraadi lahust (4.12), mis sisaldab olenevalt valitud variandist 0,050–0,150 g nitraatlämmastikku.

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Vt meetod 2.2.1.



Joonis 5

Joonise 5 selgitused

- a) Lehtersuudmega pikakaelaline ümarkolb mahuga 750 ml (1 000 ml).
- b) Kaitseotsakuga destilleerimistoru, mille väljumisaval on kerakujuline ühendus nr 18.
- c) Põlvtoru, mille sisenemisaval on kerakujuline ühendus nr 18 ja väljumisaval tilgutuskoonus (kerakujulise ühenduse asemel võib kasutada sobivat kummist ühendust).
- d) Kuue reservuaariga kondensaator koos pikendustoruga, mis on paigaldatud mullipüüdjat hoidva kummikorgi külge.
- e) 750 ml vastuvõtukolb.
- f) Mullipüüdja ammoniaagikao vältimiseks.

Seadmed on valmistatud boorsilikaatklaasist.

Meetodid 2.3

ÜLDLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE

Meetod 2.3.1

ÜLDLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE NITRAADIVABAS KALTSIUMTSÜAANAMIIDIS

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse üldlämmastiku määramise kord nitraadivabas kaltsiumtsüaanamiidis.

2. KASUTUSVALDKOND

Hõlmab ainult kaltsiumtsüaanamiidi (nitraadivaba).

3. PÕHIMÕTE

Pärast Kjeldahli mineraliseerimist tõrjutakse moodustunud ammooniumlämmastik naatriumhüdroksiidi abil välja ja kogutakse ning selle kogust hinnatakse väävelhappe standardlahuses.

4. REAKTIIVID

Süsihappegaasi- ja lämmastikuühenditevaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Lahjendatud väävelhape ($d = 1,54$): ühele mahuosale väävelhappele ($d = 1,84$) lisatakse üks mahuosa vett.

4.2. Kaaliumsulfaat analüüsi teostamiseks.

4.3. Vaskoksiid (CuO): 0,3–0,4 g iga hindamise kohta või samaväärne kogus vasksulfaatpentahüdraati, 0,95–1,25 g iga hindamise kohta.

- 4.4. Ammoniaagivaba naatriumhüdroksiidi lahus, ligikaudu 30 % NaOH ($d = 1,33$).
- 4.5. 0,1 N väävelhape }
 4.6. Karbonaadivaba 0,1 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus } variandi a puhul (vt meetod 2.1).
- 4.7. 0,2 N väävelhape }
 4.8. Karbonaadivaba 0,2 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus } variandi b puhul (vt meetodi 2.1 märkus 2).
- 4.9. 0,5 N väävelhape }
 4.10. Karbonaadivaba 0,5 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus } variandi c puhul (vt meetodi 2.1 märkus 2).
- 4.11. Indikaatorlahused.
- 4.11.1. Segaindikaator.

Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.

Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.

Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.

See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust kasutatakse koguses 0,5 ml (10 tilka).

- 4.11.2. Metüülpunase indikaatorlahus.
- 0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis ja lisatakse vett kuni 100 ml-ni. Vajadusel filtreeritakse. Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.
- 4.12. Soolhappes pestud ja kaltsineeritud pimsskivi keemistsentrid.
- 4.13. Kaaliumtiotsüanaat analüüsi teostamiseks.
5. SEADMED
- 5.1. Destilleerimisaparaat, vt meetod 2.1 "Ammooniumlämmastiku määramine".
- 5.2. Sobiva mahuga pikakaelaline Kjeldahli kolb.
- 5.3. 50, 100 ja 200 ml pipetid.
- 5.4. 250 ml mõõtekolb.
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. Lahuse valmistamine

1 g proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega ning asetatakse Kjeldahli kolbi. Lisatakse 50 ml lahjendatud väävelhapet (4.1), 10–15 g kaaliumsulfaati (4.2) ja ettenähtud katalüsaatorit (4.3). Kuumutatakse aeglaselt vee eemaldamiseks, keedetakse väikesel kuumusel kaks tundi, lastakse jahtuda ja lahjendatakse 100–150 ml veega. Jahutatakse uuesti, suspensioon viiakse kvantitatiivselt 250 ml mõõtekolbi, lisatakse vett, loksutatakse ja filtreeritakse läbi kuiva filtri kuiva kolbi.

7.2. Lahuse analüüs

Vastavalt valitud variandile (vt meetod 2.1) teisaldatakse 50, 100 või 200 ml sel viisil saadud lahust pipeti abil ja destilleeritakse ammoniaak nii, nagu on kirjeldatud meetodis 2.1, lisades piisavalt NaOH lahust (4.4) märkimisväärse liia tagamiseks.

7.3. Pimekatse

Pimekatse (ilma proovita) teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.4. Kontrollkatse

Enne analüüsi teostamist kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks kaaliumtiotsüanaadi standardlahuse (4.13) alikvooti, mille kontsentratsioon vastab ligikaudselt lämmastiku kontsentratsioonile proovis.

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Tulemus väljendatakse lämmastiku (N) protsentuaalse sisaldusena analüüsimiseks saabunud väetises.

Variant a: $N\% = (50 - A) \times 0,7$.

Variant b: $N\% = (50 - A) \times 0,7$.

Variant c: $N\% = (35 - A) \times 0,875$.

*Meetod 2.3.2***ÜLDLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE NITRAATE SISALDAVAS KALTSIUMTSÜAANAMIIDIS**

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse üldlämmastiku määramise kord kaltsiumtsüaanamiidis.

2. KASUTUSVALDKOND
- Meetodit kohaldatakse nitraate sisaldava kaltsiumtsüaanamiidi suhtes.
3. PÕHIMÕTE
- Kjeldahli meetodi otsene rakendamine ei ole nitraate sisaldavate kaltsiumtsüaanamiidide puhul võimalik. Seepärast redutseeritakse nitraatlämmastik enne Kjeldahli mineraliseerimist metallilise raua ja tina(II)kloriidi abil ammoniaagiks.
4. REAKTIIVID
- Süsihappegaasi- ja lämmastikühenditevaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi.
- 4.1. Väävelhape ($d = 1,84$).
- 4.2. Vesinikuga redutseeritud rauapulber.
- 4.3. Peenelt pulbristatud kaaliumsulfaat analüüsi teostamiseks.
- 4.4. Väävelhape 0,1 N standardlahus
- 4.5. Karbonaadivaba naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 N standardlahus
- 4.6. Väävelhape 0,2 N standardlahus
- 4.7. Karbonaadivaba naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahus
- 4.8. Väävelhape 0,5 N standardlahus
- 4.9. Karbonaadivaba naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,5 N standardlahus
- 4.10. Indikaatorlahused.
- 4.10.1. Segaindikaator.
- Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.
- Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.
- Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.
- See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust võetakse 0,5 ml (10 tilka).
- 4.10.2. Metüülpunase indikaator.
- 0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis, lisatakse vett kuni 100 ml-ni ja vajadusel filtreeritakse. Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.
- 4.11. Tina(II)kloriidi lahus.
- 120 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse 400 ml-s kontsentreeritud soolhappes ($d = 1,18$) ja lisatakse vett kuni ühe liitrini. See lahus peab olema täiesti selge ja valmistatud vahetult enne kasutamist. Äärmiselt oluline on kontrollida tina(II)kloriidi redutseerimisvõimet.

Märkus

0,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse 2 ml-s kontsentreeritud soolhappes ($d = 1,18$) ja lisatakse vett kuni 50 ml-ni. Seejärel lisatakse 5 g Rochelle'i soola (kaaliumnaatriumtartraati) ja analüüsiks piisav kogus naatriumvesinikkarbonaati, et lahus näitaks lakmuspaberiga testimisel leeliselist reaktsiooni.

Tiitritakse joodi 0,1 N lahusega indikaatorina kasutatava tärgliselahuse juuresolekul.

1 ml joodi 0,1 N lahust vastab 0,01 128 grammile $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -le.

Sel viisil valmistatud lahuses leiduvast üldtinast peab vähemalt 80 % esinema kahevalentsel kujul. Tiitrimiseks tuleb kasutada vähemalt 35 ml joodi 0,1 N lahust.

4.12. Ammoniaagivaba naatriumhüdroksiidi lahus, mis sisaldab ligikaudu 30 % NaOH-d ($d = 1,33$).

4.13. Nitraadi-ammoniaagi standardlahus.

Analüüsiks kaalutakse välja 2,5 g kaaliumnitraati ja 10,16 g ammooniumsulfaati ning asetatakse need 250 ml mõõtekolbi. Lahustatakse vees ja ruumala viiakse 250 ml-ni. 1 ml saadud lahust sisaldab 0,01 g lämmastikku.

4.14. Soolhappes pestud ja kaltsineeritud pimsskivi keemistsentrid.

5. SEADMED

Vt meetod 2.3.1.

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. **Lahuse valmistamine**

1 g proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega ja asetatakse Kjeldahli kolbi. Lisatakse 0,5 g rauapulbrit (4.2) ja 50 ml tina(II)kloriidi lahust (4.11), segatakse ja jäetakse pooleks tunniks seisma. Seismise kestel segatakse lahust uuesti 10 ja 20 minuti möödudes. Seejärel lisatakse 10 g kaaliumsulfaati (4.3) ja 30 ml väävelhapet (4.1). Keedetakse ja keetmist jätkatakse tunni jooksul pärast valge auru tekkimist. Jäetakse jahtuma ja lahjendatakse 100–150 ml veega. Suspensioon viiakse kvantitatiivselt 250 ml mõõtekolbi, jahutatakse ja lisatakse vett ettenähtud mahuni, segatakse ning filtreeritakse läbi kuiva filtri kuiva anumasse. Selle asemel, et suspensiooni meetodi 2.1 puhul kasutatava variandi a, b või c rakendamiseks läbi sifooni juhtida, võib selles lahuses oleva ammooniumlämmastiku destilleerida ka otse, pärast piisava koguse naatriumhüdroksiidi (4.12) lisamist suure liia tagamiseks.

7.2. **Lahuse analüüs**

Vastavalt meetodi 2.1 puhul kasutatavale variandile a, b või c teisaldatakse 50, 100 või 200 ml sel viisil saadud lahust pipeti abil. Ammoniaak destilleeritakse vastavalt meetodis 2.1 kirjeldatud töö käigule, kandes hoolt selle eest, et destillatsioonikolbi lisatakse piisavas koguses naatriumhüdroksiidi lahust (4.12) suure liia tagamiseks.

- 7.3. **Pimekatse**
- Pimekatse (ilma proovita) teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.
- 7.4. **Kontrollkatse**
- Enne analüüsi teostamist kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks standardlahust, mis sisaldab nitreeritud kaltsiumtsüaanamiidis sisalduva tsüaanamiid- ja nitraatlämmastiku kogustega võrreldavas koguses ammoonium- ja nitraatlämmastikku.
- Selleks asetatakse 20 ml standardlahust (4.13) Kjeldahli kolbi.
- Analüüs teostatakse vastavalt punktides 7.1 ja 7.2 kirjeldatud meetodile.
8. **TULEMUSE VÄLJENDAMINE**
- Analüüsi tulemus väljendatakse üldlämmastiku (N) protsentuaalse sisaldusena analüüsimiseks saabunud väetises.
- Variant a: $N\% = (50 - A) \times 0,7$.
- Variant b: $N\% = (50 - A) \times 0,7$.
- Variant c: $N\% = (35 - A) \times 0,875$.

Meetod 2.3.3

ÜLDLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE UUREAS

1. **RAKENDUSALA**
- Käesolevas dokumendis määratletakse üldlämmastiku määramise kord ureas.
2. **KASUTUSVALDKOND**
- Käesolevat meetodit kohaldatakse ainult nitraadivabade ureaväetiste suhtes.
3. **PÕHIMÕTE**
- Uurea muundatakse kvantitatiivselt ammoniaagiks, keetes seda väävelhappe juuresolekul. Sel viisil saadud ammoniaak destilleeritakse leeliselisest keskkonnast ning destillaat kogutakse väävelhappe standardlahuse liiga. Happe liiga tiitritakse leeliselise standardlahusega.
4. **REAKTIIVID**
- Süsihappegaasi- ja lämmastikuühenditevaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi.
- 4.1. Kontsentreeritud väävelhape ($d = 1,84$).

- 4.2. Ammoniaagivaba naatriumhüdroksiidi lahus, ligikaudu 30 % NaOH ($d = 1,33$).
- 4.3. 0,1 N väävelhape }
 4.4. Karbonaadivaba 0,1 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus } variandi a puhul (vt meetod 2.1).
- 4.5. 0,2 N väävelhape }
 4.6. Karbonaadivaba 0,2 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus } variandi b puhul (vt meetodi 2.1 märkus 2).
- 4.7. 0,5 N väävelhape }
 4.8. Karbonaadivaba 0,5 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahus } variandi c puhul (vt meetodi 2.1 märkus 2).

4.9. Indikaatorlahused.

4.9.1. Segaindikaator.

Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.

Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.

Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.

See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust kasutatakse koguses 0,5 ml (10 tilka).

4.9.2. Metüülpunase indikaatorlahus.

0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis ja lisatakse vett kuni 100 ml-ni. Vajadusel filtreeritakse. Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.

4.10. Soolhappes pestud ja kaltsineeritud pimsskivi keemistsentrid.

4.11. Urea analüüsi teostamiseks.

5. SEADMED

5.1. Destilleerimisaparaat, vt meetod 2.1 "Ammooniumlämmastiku määramine".

5.2. 500 ml mõõtekolb.

5.3. 25, 50 ja 100 ml pipetid.

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. Lahuse valmistamine

2,5 g ettevalmistatud proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega, asetatakse 300 ml Kjeldahli kolbi ja niisutatakse 20 ml veega. Segades lisatakse 20 ml kontsentreeritud väävelhapet (4.1) ja keemise reguleerimiseks mõned klaashelmed. Pritsimise vältimiseks asetatakse kolvi kaelale pika varrega klaaslehter. Kuumutatakse esialgu aeglaselt, seejärel kuumust suurendades, kuni täheldatakse valge auru teket (30–40 minutit).

Jahutatakse ja lahjendatakse 100–150 ml veega. Lahus viiakse kvantitatiivselt 500 ml mõõtekolbi, kõrvaldades võimaliku sette. Lastakse toatemperatuuril jahtuda. Lisatakse vett, segatakse ja vajaduse korral filtreeritakse läbi kuiva filtri kuiva nõusse.

7.2. Lahuse analüüs

Vastavalt valitud variandile (vt meetod 2.1) viiakse 50, 100 või 200 ml sel viisil saadud lahust gradueeritud pipeti abil destillatsioonikolbi. Ammoniaak destilleeritakse nii, nagu on kirjeldatud meetodis 2.1, lisades destillatsioonikolbi piisavas koguses NaOH-d ($d = 1,33$) (4.2) märkimisväärse liia tagamiseks.

7.3. Pimekatse

Pimekatse (ilma proovita) teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.4. Kontrollkatse

Enne analüüsi teostamist kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks värskest valmistatud urealahuse (4.11) alikvooti.

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Tulemus väljendatakse lämmastiku (N) protsentuaalse sisaldusena analüüsimiseks saabunud väetises.

Variant a: $N\% = (50 - A) \times 1,12$.

Variant b: $N\% = (50 - A) \times 1,12$.

Variant c: $N\% = (35 - A) \times 1,40$.

Meetod 2.4

TSÜAANAMIIDLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse tsüaanamiidlämmastiku määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Kaltsiumtsüaanamiid ja kaltsiumtsüaanamiidi/nitraatide segud.

3. PÕHIMÕTE

Tsüaanamiidlämmastik sadestatakse hõbedakompleksina ja selle sisaldust sademes hinnatakse Kjeldahli meetodil.

4. REAKTIIVID

Süsihappegaasi- ja lämmastikühenditevaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Jää-äädikas.

4.2. Ammoniaagilahus, mis sisaldab 10 massiprotsenti gaasilist ammoniaaki ($d = 0,96$).

4.3. Ammoniaakaalne hõbedalahus Tollensi järgi.

500 ml 10 % hõbenitraadi (AgNO_3) vesilahust segatakse 500 ml 10 % ammoniaagiga (4.2).

Vastava vajaduseta valguse, kuumuse või õhu kätte jätmist tuleb vältida. Lahus säilib tavaliselt aastaid. Reaktiiv on kvaliteetne niikaua, kuni lahus on selge.

4.4. Kontsentreeritud väävelhape ($d = 1,84$).

4.5. Kaaliumsulfaat analüüsi teostamiseks.

4.6. 0,3–0,4 g vaskoksiidi (CuO) iga hindamise jaoks või samaväärne kogus vasksulfaatpentahüdraati, 0,95–1,25 g iga hindamise jaoks.4.7. Ammoniaagivaba naatriumhüdroksiidi lahus, ligikaudu 30 % NaOH ($d = 1,33$).

4.8. 0,1 N väävelhape.

4.9. Naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 N lahus.

4.10. Indikaatorlahused.

4.10.1. Segaindikaator.

Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.

Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.

Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.

See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust kasutatakse koguses 0,5 ml (10 tilka).

- 4.10.2. Metüülpunase indikaatorlahus.
- 0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis ja lisatakse vett kuni 100 ml-ni. Vajadusel filtreeritakse. Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.
- 4.11. Soolhappes pestud ja kaltsineeritud pimsskivi keemistsentrid.
- 4.12. Kaaliumtiotsüanaat analüüsi teostamiseks.
5. SEADMED
- 5.1. Destilleerimisaparaat, vt meetod 2.1 "Ammooniumlämmastiku määramine".
- 5.2. 500 ml mõõtekolb (nt Stohmanni kolb).
- 5.3. Sobiva mahuga (300–500 ml) pikakaeline Kjeldahli kolb.
- 5.4. 50 ml pipett.
- 5.5. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Vt meetod 1.
7. ANALÜÜSI KÄIK
- 7.1. **Ohutusabinõud**
- Kõigi ammoniakaalsete hõbedalahuste kasutamisel tuleb kanda kaitseprille. Niipea, kui vedeliku pinnale tekib õhuke kile, võib loksutamise tagajärjel toimuda plahvatus ning ülim ettevaatlikkus on äärmiselt tähtis.
- 7.2. **Lahuse valmistamine analüüsi teostamiseks**
- 2,5 g proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega ja asetatakse väikesesse klaasuhmrise. Proovi peenestatakse kolm korda veega, kallates vee pärast iga peenestamist 500 ml Stohmanni mõõtekolbi. Proov viiakse kvantitatiivselt 500 ml Stohmanni mõõtekolbi, pestes uhmrit, uhmrinua ja lehtrit veega. Lisatakse vett kuni ligikaudu 400 ml-ni. Lisatakse 15 ml jää-äädikat (4.1). Loksutatakse pöördloksutil (5.5) kaks tundi.
- Lisatakse vett kuni 500 ml-ni, segatakse ja filtreeritakse.
- Analüüs tuleb teostada võimalikult kiiresti.
- 7.3. **Lahuse analüüs**
- 50 ml filtraati viiakse 250 ml keeduklaasi.
- Lisatakse ammoniaagilahust (4.2), kuni lahus muutub kergelt leeliseliseks, ja seejärel lisatakse 30 ml sooja ammoniakaalset hõbenitraati (4.3) kollase tsüaanamiidi hõbedakompleksi sadestamiseks.

Jätakse üleöö seisma, filtreeritakse ja sadet pestakse külma veega, kuni see on täielikult ammoniaagivaba.

Filter ja veel niiske sade asetatakse Kjeldahli kolbi, lisatakse 10–15 g kaaliumsulfaati (4.5), ettenähtud proportsioonis katalüsaatorit (4.6) ning seejärel 50 ml vett ja 25 ml kontsentreeritud väävelhapet (4.4).

Kolbi soojendatakse aeglaselt seda õrnalt loksutades, kuni selle sisu hakkab keema. Kuumust suurendatakse ning keedetakse seni, kuni kolvi sisu muutub värvituks või kahvatuoheliseks.

Keetmist jätkatakse ühe tunni jooksul, seejärel jäetakse lahus jahtuma.

Vedelik viiakse kvantitatiivselt Kjeldahli kolvist destillatsioonikolbi, lisatakse mõned pimsskivi keemistsentrid (4.11) ja vett kuni ligikaudu 350 ml-ni. Segatakse ja jahutatakse.

Ammoniaak destilleeritakse vastavalt meetodi 2.1 variandile a, lisades piisavalt NaOH lahust (4.7) märkimisväärse liia tagamiseks.

7.4. **Pimekatse**

Pimekatse (ilma proovita) teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.5. **Kontrollkatse**

Enne analüüsi teostamist kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks kaaliumtiotsüanaadi standardlahuse (4.12) alikvooti, mis vastab 0,05 g lämmastikule.

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Tulemus väljendatakse tsüaaniidlämmastiku protsentuaalse sisaldusena analüüsimiseks saabunud väetises.

$$N\% = (50 - A) \times 0,56.$$

Meetod 2.5

BIUREEDI SPEKTROFOTOMEETRILINE MÄÄRAMINE UUREAS

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse biureedi määramise kord ureas.

2. KASUTUSVALDKOND

Meetodit kohaldatakse ainult urea suhtes.

3. PÕHIMÕTE

Leeliselises keskkonnas moodustavad biureet ja kahevalentne vask kaaliumnaatriumtartraadi juuresolekul violetse vaseühendi. Lahuse optilist tihedust mõõdetakse lainepikkusel ca 546 nm (nanomeetrit).

4. REAKTIIVID
- Süsihappegaasi- ja ammoniaagivaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi. Selle vee kvaliteet on käesoleva määramise puhul eriti tähtis.
- 4.1. Metanool.
- 4.2. Ligikaudu 0,1 N väävelhappelahus.
- 4.3. Ligikaudu 0,1 N naatriumhüdroksiidi lahus.
- 4.4. Kaaliumnaatriumtartraadi leeliseline lahus.
- Üheliitrises mõõtekolvis lahustatakse 40 g naatriumhüdroksiidi 500 ml-s vees ja jäetakse jahtuma. Lisatakse 50 g kaaliumnaatriumtartraati ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Kolb täidetakse märgini. Enne kasutamist jäetakse lahus 24 tunniks seisma.
- 4.5. Vasksulfaadi lahus.
- Üheliitrises mõõtekolvis lahustatakse 15 g vasksulfaati ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 500 ml-s vees. Kolb täidetakse märgini.
- 4.6. Värskest valmistatud biureedi standardlahus.
- 250 ml mõõtekolvis lahustatakse vees 0,250 g puhast biureeti⁽¹⁾. Ruumala viiakse 250 ml-ni. 1 ml seda lahust sisaldab 0,001 g biureeti.
- 4.7. Indikaatorlahus.
- 100 ml mõõtekolvis lahustatakse 0,1 g metüülpunast 50 ml-s 95 % etanoolis ja lisatakse vett kuni 100 ml-ni. Lahustumatute osade esinemisel lahus filtreeritakse.
5. SEADMED
- 5.1. Spektrofotomeeter või fotomeeter, mille filtrite tundlikkus ja täpsus tagavad mõõtmiste reprodutseerimisel hälbe, mis on väiksem kui 0,5 % T⁽²⁾.
- 5.2. 100, 250 ja 1 000 ml mõõtekolvid.
- 5.3. 2, 5, 10, 20, 25 ja 50 ml gradueeritud pipetid või 25 ml bürett, mis on gradueeritud 0,05 ml kaupa.
- 5.4. 250 ml keeduklaas.
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Vt meetod 1.
7. ANALÜÜSI KÄIK
- 7.1. **Standardkövera koostamine**
- Biureedi standardlahuse (4.6) alikvoodid mahuga 0, 2, 5, 10, 20, 25 ja 50 milliliitrit viiakse seitsmesse 100 ml mõõtekolbi. Lisatakse vett kuni ligikaudu 50 ml-ni ning üks tilk indikaatorit (4.7) ja neutraliseeritakse vajaduse korral 0,1 N väävelhappega (4.2). Segades lisatakse 20 ml leeliselist tartraadi-lahust (4.4) ning seejärel 20 ml vasksulfaadi lahust (4.5).

⁽¹⁾ Biureeti on võimalik eelnevalt puhastada, seda esmalt ammoniaagilahusega (10 %) ja seejärel atsetooniga pestes ning vaakumis kuivatades.

⁽²⁾ Vt punkt 9 "Liide".

Märkus

Need lahused tuleb kolbidesse mõõta kahe gradueeritud büreti või eelistatult pipettide abil.

Lisatakse destilleeritud vett kuni 100 ml-ni, segatakse ja jäetakse temperatuuril 30 ± 2 °C viieteistkümneks minutiks seisma.

Biureeti mittesisaldavat lahust võrdluslahusena kasutades mõõdetakse iga lahuse neelduvus lainepikkusel ca 546 nm, kasutades selleks sobiva läbimõõduga küvette.

Joonestatakse kalibreerimiskõver, kandes ordinaatteljele neelduvuse väärtused ja abstsissiteljele neile vastavad biureedikogused milligrammides.

7.2. Analüüsitava lahuse valmistamine

10 g ettevalmistatud proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega, lahustatakse 250 ml mõõtekolvis ligikaudu 150 ml vees ning kolb täidetakse märgini. Vajadusel filtreeritakse.

Märkus 1

Kui analüüsitav proov sisaldab rohkem kui 0,015 g ammooniumlämmastikku, lahustatakse see 250 ml keeduklaasis 50 ml metanoolis (4.1). Lahuse ruumala vähendatakse aurustamise teel ligikaudu 25 ml-ni. Lahus viiakse kvantitatiivselt 250 ml mõõtekolbi. Lisatakse vett kuni märgini. Vajadusel filtreeritakse läbi kuiva kurdfiltrit kuiva anumasse.

Märkus 2

Opalestsentsi kõrvaldamine: kolloidainete esinemise korral võib filtreerimine olla raskendatud. Sel juhul valmistatakse analüüsiks ettenähtud lahus järgmiselt: analüüsitav proov lahustatakse 150 ml vees, lisatakse 2 ml 1 N soolhapet ning filtreeritakse läbi kahe väga peene silefiltrit 250 ml mõõtekolbi. Filtreid pestakse veega ja kolb täidetakse märgini. Analüüsimist jätkatakse vastavalt punktis 7.3 "Määramine" kirjeldatud meetodile.

7.3. Määramine

Vastavalt eeldatavale biureedisaldusele võetakse pipetiga 25–50 ml punktis 7.2 nimetatud lahust, viiakse see kogus 100 ml mõõtekolbi ja neutraliseeritakse vajadusel 0,1 N ettenähtud reaktiiviga (4.2 või 4.3), kasutades indikaatorina metüülpunast ja lisades standardkõvera koostamisel järgitud täpsusele vastava täpsusega 20 ml kaaliumnaatriumtartraadi leeliselist lahust (4.4) ja 20 ml vaselahust (4.5). Kolb täidetakse ettenähtud mahuni, lahus segatakse põhjalikult ja jäetakse temperatuuril 30 ± 2 °C viieteistkümneks minutiks seisma.

Seejärel teostatakse fotomeetrilised mõõtmised ja arvutatakse ureas sisalduva biureedi kogus.

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Kui C on standardkõvera alusel leitud biureedi mass milligrammides ja V on alikvoodi maht, siis:

$$\text{biureed\%} = \frac{C \times 2,5}{V}$$

9. LIIDE

Kui J_0 on (teatud kindla lainepikkusega) monokromaatilise kiirgusvoo tugevus enne läbipaistva keha läbimist ja J on selle kiirgusvoo tugevus pärast keha läbimist, siis:

$$\text{— läbilaskvus } T = \frac{J}{J_0};$$

$$\text{— opaaksus } O = \frac{J_0}{J};$$

— optiline tihedus $E = \log O$;

— optiline tihedus optilise teepikkuse ühiku kohta $k = \frac{E}{s}$;

— optilise eritiheduse koefitsient $K = \frac{E}{c \times s}$,

kus:

s = kihi paksus sentimeetrites;

c = kontsentratsioon milligrammides liitri kohta;

k = igale ainele vastav eritegur Lamberti-Beeri seaduses.

Meetodid 2.6

LÄMMASTIKU ERI VORMIDE MÄÄRAMINE SAMAS PROOVIS

Meetod 2.6.1

LÄMMASTIKU ERI VORMIDE MÄÄRAMINE SAMAS PROOVIS VÄETISTE PUHUL, MIS SISALDAVAD LÄMMASTIKU NITRAAT-, AMMOONIUM-, UUREA- JA TSÜAANAMIIDLÄMMASTIKUNA

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse mis tahes kindla lämmastikuvormi määramise kord mis tahes muu lämmastikuvormi juuresolekul.

2. KASUTUSVALDKOND

Kõik direktiiviga 76/116/EMÜ reguleeritud väetised, mis sisaldavad lämmastikku mitmes eri vormis.

3. PÕHIMÕTE

3.1. Lahustuv ja mittelahustuv üldlämmastik

Käesolevat määramist kohaldatakse standardväetiste loetelu (direktiivi 76/116/EMÜ I lisa) kohaselt kaltsiumtsüaanamiidi sisaldavate toodete suhtes.

- 3.1.1. Nitraatide puudumisel mineraliseeritakse uuritav proov otsese Kjeldahli mineraliseerimise teel.
- 3.1.2. Nitraatide esinemise korral mineraliseeritakse uuritav proov Kjeldahli mineraliseerimise teel pärast redutseerimist metallilise raua ja tina(II)kloriidi abil.

Mõlemal juhul määratakse ammoniaak vastavalt meetodile 2.1.

Märkus

Kui analüüs näitab, et lahustumatu lämmastiku sisaldus on suurem kui 0,5 %, järeldatakse sellest, et väetis sisaldab lahustumatu lämmastiku muid vorme, mida direktiivis 76/116/EMÜ toodud loetelu ei hõlma.

3.2. Lahustuva lämmastiku vormid

Analüüsitava proovi samast lahusest võetud erinevate alikvootide põhjal teostatakse järgmised määramised:

- 3.2.1. lahustuv üldlämmastik:
- 3.2.1.1. nitraatide puudumisel otsese Kjeldahli mineraliseerimise teel;
- 3.2.1.2. nitraatide esinemise korral lahusest võetud alikvoodi Kjeldahli mineraliseerimise teel pärast Ulschi järgi toimunud redutseerimist, määrates mõlemal juhul ammoniaagi meetodis 2.1 kirjeldatud viisil;
- 3.2.2. lahustuv üldlämmastik, välja arvatud nitraatlämmastik, Kjeldahli mineraliseerimise teel pärast nitraatlämmastiku kõrvaldamist happelises keskkonnas raud(II)sulfaadi abil, määrates ammoniaagi meetodis 2.1 kirjeldatud viisil;
- 3.2.3. nitraatlämmastik vastavalt erinevusele:
- 3.2.3.1. kaltsiumtsüaanamiidi puudumisel punktide 3.2.1.2 ja 3.2.2 vahel või lahustuva üldlämmastiku (3.2.1.2) ning ammooniumlämmastiku ja orgaanilise uurealämmastiku summa (3.2.4 + 3.2.5) vahel;
- 3.2.3.2. kaltsiumtsüaanamiidi esinemise korral punktide 3.2.1.2 ja 3.2.2 vahel või punkti 3.2.1.2 ja punktide 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6 summa vahel;
- 3.2.4. ammooniumlämmastik:
- 3.2.4.1. ainult ammooniumlämmastiku ning ammoonium- ja nitraatlämmastiku esinemise korral meetodi 1 kohaselt;
- 3.2.4.2. uurealämmastiku ja/või tsüaanamiidlämmastiku esinemise korral külmdestilleerimise teel pärast nõrgalt leeliseliseks muutmist, kusjuures ammoniaak absorbeerub väävelhappe standardlahuses ja määratakse meetodis 2.1 kirjeldatud viisil;
- 3.2.5. uurealämmastik:
- 3.2.5.1. ureaasi abil ammoniaagiks muutmise teel, tiitrides viimast soolhappe standardlahusega,
- või
- 3.2.5.2. gravimeetrilisel teel ksanthüdrooli kasutades: kaasa sadestuva biureedi võib ilma suurema veata arvestada uurealämmastiku hulka, kuna selle absoluutne sisaldus liitväetistes on harilikult väike,
- või

3.2.5.3. erinevuse alusel vastavalt järgmisele tabelile:

Juhtum	Nitratlämmastik	Ammooniumlammastik	Tsüaanamiidlammastik	Erinevus
1	Puudub	Olemas	Olemas	(3.2.1.1) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	Olemas	Olemas	Olemas	(3.2.2) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	Puudub	Olemas	Puudub	(3.2.1.1) – (3.2.4.2)
4	Olemas	Olemas	Puudub	(3.2.2) – (3.2.4.2)

3.2.6. tsüaanamiidlammastik, sadestades selle hõbedaühendina ja hinnates sademes sisalduvat lämmastikku Kjeldahli meetodil.

4. REAKTIIVID

Destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Kaaliumsulfaat analüüsi teostamiseks.

4.2. Vesinikuga redutseeritud rauapulber (ettenähtud rauakogusega peab olema võimalik redutseerida vähemalt 50 mg nitratlammastikku).

4.3. Kaaliumtiotsüanaat analüüsi teostamiseks.

4.4. Kaaliumnitraat analüüsi teostamiseks.

4.5. Ammooniumsulfaat analüüsi teostamiseks.

4.6. Uurea analüüsi teostamiseks.

4.7. Mahulises suhtes 1:1 lahjendatud väävelhape.

4.8. Väävelhape 0,2 N standardlahus.

4.9. Kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahus. Ammoniaagivaba, ligikaudu 30 % (mass/maht) NaOH vesilahus.

4.10. Karbonaadivaba naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahus.

4.11. Tina(II)kloriidi lahus.

120 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse 400 ml kontsentreeritud soolhappes ($d = 1,18$) ja lisatakse vett kuni ühe liitrini. See lahus peab olema täiesti selge ja valmistatud vahetult enne kasutamist.

Märkus

Äärmiselt oluline on kontrollida tina(II)kloriidi redutseerimisvõimet: 0,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse 2 ml kontsentreeritud soolhappes ($d = 1,18$) ja lisatakse vett kuni 50 ml-ni. Järgnevalt lisatakse 5 g Rochelle'i soola (kaaliumnaatriumtartraati) ja seejärel piisavas koguses naatriumvesinikkarbonaati, et lahus näitaks lakmuspaberiga testimisel leeliselist reaktsiooni.

Tiitritakse joodi 0,1 N lahusega indikaatorina kasutatava tärgliselahuse juuresolekul.

1 ml joodi 0,1 N lahust vastab 0,01 128 grammile $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -le.

Sel viisil valmistatud lahuses leiduvast üldtinast peab vähemalt 80 % esinema kahevalentsel kujul. Tiitrimiseks tuleb seetõttu kasutada vähemalt 35 ml joodi 0,1 N lahust.

4.12. Väävelhape ($d = 1,84$).

4.13. Mahulises suhtes 1:1 lahjendatud soolhape.

4.14. 96–100 % äädikhape.

4.15. Väävelhappelahus, mis sisaldab ligikaudu 30 % H_2SO_4 (mass/maht).

4.16. Raud(II)sulfaat: kristalliline, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

4.17. Väävelhappe 0,1 N standardlahus.

4.18. Oktüülalkohol.

4.19. Kaaliumkarbonaadi küllastunud lahus.

4.20. Naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 N standardlahus (karbonaadivaba).

4.21. Baariumhüdroksiidi küllastunud lahus.

4.22. Naatriumkarbonaadi 10 % (mass/maht) lahus.

4.23. 2 N soolhape.

4.24. Soolhappe 0,1 N standardlahus.

4.25. Ureaasilahus.

0,5 g aktiivset ureaasi heljundatakse 100 ml destilleeritud vees. Lahuse pH reguleeritakse 0,1 N soolhappe (4.24) abil pH-meetriga mõõdetud tasemele 5,4.

4.26. Ksanthüdrool.

5 % lahus etanoolis või metanoolis (4.31) (tuleb vältida toodete kasutamist, mille puhul lahustumatu aine osakaal on suur). Lahust võib korralikult suletud pudelis ja valguse eest kaitstuna säilitada kolm kuud.

4.27. Vaskoksiid (CuO): 0,3–0,4 g iga hindamise kohta või samaväärne kogus vasksulfaatpentahüdraati, 0,95–1,25 g iga hindamise kohta.

4.28. Soolhappes pestud ja kaltsineeritud keemistsentrid.

4.29. Indikaatorlahused.

4.29.1. Segaindikaatorlahus.

Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.

Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.

Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.

See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust kasutatakse koguses 0,5 ml (10 tilka).

- 4.29.2. Metüülpunase indikaatorlahus.
- 0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis. Lisatakse vett kuni 100 ml-ni ja vajadusel filtreeritakse. Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.
- 4.30. Indikaatorpaberid.
- Lakmus, broomtümoosinine (või muud pH-taseme 6–8 ulatuses tundlikud paberid).
- 4.31. Etanooli või metanooli 95 % lahus.
5. SEADMED
- 5.1. Destilleerimisaparaat.
- Vt meetod 2.1.
- 5.2. Aparaat ammooniumlämmastiku hindamiseks vastavalt analüüsitehnikale 7.2.5.3 (vt joonis 6).
- Aparaat koosneb spetsiaalse kuju ja lihvklaasist kaelaga nõust, mis on varustatud külgmise lisakaela, kaitseotsakuga ühendustoru ja õhu juurdepääsu tagava püstloodse toruga. Torud võib ühendada anumaga lihtsa augustatud kummikorgi abil. Torude õhu juurdepääsu tagavale otsale on oluline anda sobiv kuju, sest gaasimullide jaotumine anumast ja absorptsioonianumas sisalduvas vedelikus peab olema täiuslik. Parimaks lahenduseks on väikesed seenekujulised otsad, mille välisdiameeter on 20 mm ja mille servades paikneb kuus 1 mm suurust avaust.
- 5.3. Aparaat urealämmastiku hindamiseks vastavalt ureasitehnikale (7.2.6.1).
- See aparaat koosneb jaotuslehtri ja väikese absorptsioonianumaga 300 ml Erlenmeyeri kolvist (vt joonis 7).
- 5.4. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).
- 5.5. pH-meeter.
- 5.6. Reguleeritav kuivatuskapp.
- 5.7. Klaastarvikud:
- 2, 5, 10, 20, 25, 50 ja 100 ml pipetid;
 - pikakaelalised 300 ja 500 ml Kjeldahli kolvid;
 - 100, 250, 500 ja 1 000 ml mõõtekolvid;
 - klaasfiltrertiigid poori läbimõõduga 5–15 µm;
 - uhmrid.
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSITEHNIKA

7.1. **Lahustuv ja lahustumatu üldlämmastik**7.1.1. *Nitraatide puudumisel*7.1.1.1. **Mineraliseerimine**

Maksimaalselt 100 mg lämmastikku sisaldav proovi kogus kaalutakse 0,001 g täpsusega ning asetatakse destilleerimisaparaadi kolbi (5.1). Lisatakse 10–15 g kaaliumsulfaati (4.1), katalüsaatorit (4.27) ja mõned keemistsentrid (4.28). Seejärel lisatakse 50 ml lahjendatud väävelhapet (4.7) ja segatakse põhjalikult. Eialgu kuumutatakse lahust õrnalt seda aeg-ajalt segades, kuni vahtu enam ei teki. Seejärel kuumutatakse nii, et vedelik keeb pidevalt ning jätkatakse keetmist ühe tunni vältel pärast lahuse selgeks muutumist, vältides orgaanilise ainese kleepumist kolvi külgedele. Lastakse jahtuda. Segades lisatakse ettevaatlikult 350 ml vett. Tagatakse võimalikult täielik lahustumine. Lastakse jahtuda ja seejärel ühendatakse kolb destilleerimisaparaadiga (5.1).

7.1.1.2. **Ammoniaagi destilleerimine**

Aparaadi vastuvõtukolbi viiakse gradueeritud pipetiga 50 ml väävelhappe 0,2 N standardlahust (4.8). Lisatakse indikaator (4.29.1 või 4.29.2). Tagatakse, et kondensaatori ots jääb lahusepinnast vähemalt 1 cm võrra allapoole.

Ammoniaagikao vältimiseks vajalikke ettevaatusabinõusid rakendades lisatakse destillatsioonikolbi ettevaatlikult piisavas koguses kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahust (4.9), et muuta vedelik tugevalt leeliseliseks (tavaliselt piisab 120 ml-st; seda kontrollitakse, lisades mõned tilgad fenoolftaleiini; destilleerimise lõppedes peab kolvis olev lahuse olema endiselt selgelt leeliseline). Kolvi kuumutamist reguleeritakse nii, et poole tunni jooksul destilleeritakse 150 ml lahust. Indikaatorpaberiga (4.30) kontrollitakse, kas destilleerimine on lõppenud. Vastasel korral destilleeritakse veel 50 ml ja kontrollitakse uuesti, kuni täiendav destillaat annab indikaatorpaberil (4.30) neutraalse reaktsiooni. Siis paigutatakse vastuvõtuanum madalamale, destilleeritakse veel mõned milliliitrid ja loputatakse kondensaatori otsa. Happe liiga tiitritakse kaalium- või naatriumhüdroksiidi 0,2 N standardlahusega (4.10), kuni indikaator muudab värvi.

7.1.1.3. **Pimekatse**

Pimekatse teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.1.1.4. **Tulemuse väljendamine**

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M},$$

kus:

a = naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mille teostamisel pipeteeriti aparadi (5.1) vastuvõtuanumasse 50 ml väävelhappe 0,2 N standardlahust (4.8);

A = analüüsiks kasutatud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse kogus milliliitrites;

M = uuritava proovi mass grammides.

7.1.2. *Nitraatide esinemise korral*7.1.2.1. **Uuritav proov**

Maksimaalselt 40 mg nitraatlämmastikku sisaldav proovi kogus kaalutakse 0,001 g täpsusega.

7.1.2.2. Nitraatide redutseerimine

Uuritav proov segatakse väikeses uhmris 50 ml veega ning viiakse koos minimaalse koguse destilleeritud veega 500 ml Kjeldahli kolbi. Lisatakse 5 g redutseeritud rauda (4.2) ja 50 ml tina(II)kloriidi lahust (4.11). Loksutatakse ja jäetakse pooleks tunniks seisma. Seismise kestel segatakse lahust uuesti 10 ja 20 minuti möödudes.

7.1.2.3. Kjeldahli mineraliseerimine

Lisatakse 30 ml väävelhapet (4.12), 5 g kaaliumsulfaati (4.1), ettenähtud koguses katalüsaatorit (4.27) ja mõned keemistsentrid (4.28). Kuumutatakse õrnalt, hoides kolbi veidi kaldu. Kuumust suurendatakse aeglaselt ja lahust loksutatakse sageli, hoides segu pidevalt heljuvas olekus: vedelik muutub tumedamaks ja seejärel kollakasroheline veevaba raudsulfaadi suspensiooni moodustumisel selgeks. Pärast lahuse selgimist jätkatakse kuumutamist ühe tunni jooksul, hoides lahust tasase keemise temperatuuril. Jäetakse jahtuma. Kolvi sisule lisatakse ettevaatlikult veidi vett ja seejärel vähehaaval 100 ml vett. Segatakse ja kolvi sisu viiakse 500 ml mõõtekolbi. Lisatakse vett. Segatakse. Filtreeritakse läbi kuiva filtri kuiva nõusse.

7.1.2.4. Lahuse analüüs

Destilleerimisaparaadi (5.1) kolbi viiakse pipetiga maksimaalselt 100 mg lämmastikku sisaldav alikvoot. Lahjendatakse destilleeritud veega umbes 350 ml-ni, lisatakse mõned keemistsentrid (4.28), seejärel ühendatakse kolb destilleerimisaparaadiga ja jätkatakse hindamist punktis 7.1.1.2 kirjeldatud viisil.

7.1.2.5. Pimekatse

Vt punkt 7.1.1.3.

7.1.2.6. Tulemuse väljendamine

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M},$$

kus:

a = naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mille teostamisel pipeteeriti aparaadi (5.1) vastuvõtu anumasse 50 ml väävelhappe 0,2 N standardlahust (4.8);

A = analüüsiks kasutatud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse kogus milliliitrites;

M = punkti 7.1.2.4 kohaselt võetud alikvoodis sisalduva proovi mass grammides.

7.2. Lahustuva lämmastiku vormid**7.2.1. Analüüsitava lahuse valmistamine**

10 g proovi kaalutakse 1 mg täpsusega ja asetatakse 500 ml mõõtekolbi.

7.2.1.1. Väetiste puhul, mis ei sisalda tsüaanamiidlämmastikku

Kolbi lisatakse 50 ml vett ja seejärel 20 ml lahjendatud soolhapet (4.13). Loksutatakse ja jäetakse seisma, kuni süsihappegaasi eraldumine lõpeb. Seejärel lisatakse 400 ml vett ja loksutatakse pöördloksutil (5.4) pool tundi. Lisatakse vett, segatakse ja filtreeritakse läbi kuiva filtri kuiva nõusse.

7.2.1.2. Tsüaanamiidämmastikku sisaldavate väetiste puhul

Kolbi lisatakse 400 ml vett ja mõned tilgad metüülpunast (4.29.2). Vajadusel hapestatakse lahus äädikhappe (4.14) abil. Lisatakse 15 ml äädikhapet (4.14). Loksutatakse pöördloksutil (5.4) kaks tundi. Vajadusel hapestatakse lahust loksutamise käigus uuesti äädikhappe (4.14) abil. Lisatakse vett, segatakse, filtreeritakse viivitamata läbi kuiva filtri kuiva nõusse ja teostatakse viivitamata tsüaanamiidämmastiku määramine.

Mõlemal juhul hinnatakse lämmastiku erinevaid lahustuvaid vorme lahuse valmistamise päeval, alustades olemasolu korral tsüaanamiidämmastikust ja ureaalämmastikust.

7.2.2. Lahustuv üldlämmastik

7.2.2.1. Nitraatide puudumisel

300 ml Kjeldahli kolbi pipeteeritakse filtraadi (7.2.1.1 või 7.2.1.2) alikvoot, mis sisaldab maksimaalselt 100 mg lämmastikku. Lisatakse 15 ml kontsentreeritud väävelhapet (4.12), 0,4 g vaskoksiidi või 1,25 g vasksulfaati (4.27) ja mõned keemistsentrid (4.28). Esialgu kuumutatakse mineraliseerimise alustamiseks õrnalt ning seejärel kõrgemal temperatuuril, kuni vedelik muutub värvituks või veidi rohekaks ja võib selgelt täheldada valget auru. Pärast jahutamist viiakse lahus kvantitatiivselt destillatsioonikolbi, lahjendatakse veega ligikaudu 500 ml-ni ja lisatakse mõned keemistsentrid (4.28). Kolb ühendatakse destilleerimisaparaadiga (5.1) ning määramist jätkatakse punktis 7.1.1.2 kirjeldatud viisil.

7.2.2.2. Nitraatide esinemise korral

500 ml Erlenmeyeri kolbi viiakse gradueeritud pipeti abil filtraadi (7.2.1.1 või 7.2.1.2) alikvoot, mis sisaldab maksimaalselt 40 mg nitraatlämmastikku. Analüüsi selles etapis ei ole lämmastiku üldkogus tähtis. Lisatakse 10 ml 30 % väävelhapet (4.15) ja 5 g redutseeritud rauda (4.2) ning Erlenmeyeri kolb kaetakse otsekohe kellaklaasiga. Kuumutatakse õrnalt, kuni reaktsioon kulgeb ühtlaselt, kuid mitte energiliselt. Selle energiliseks muutumisel lõpetatakse kuumutamine ja lastakse kolvil seista vähemalt kolm tundi ümbritseva õhu temperatuuril. Vedelik viiakse lahustumata rauda maha jättes vee abil kvantitatiivselt 250 ml mõõtekolbi ning lisatakse vett kuni märgini. Segatakse põhjalikult ning maksimaalselt 100 mg lämmastikku sisaldav alikvoot viiakse gradueeritud pipetiga 300 ml Kjeldahli kolbi. Lisatakse 15 ml kontsentreeritud väävelhapet (4.12), 0,4 g vaskoksiidi või 1,25 g vasksulfaati (4.27) ja mõned keemistsentrid (4.28). Esialgu kuumutatakse mineraliseerimise alustamiseks õrnalt ning seejärel kõrgemal temperatuuril, kuni vedelik muutub värvituks või veidi rohekaks ja võib selgelt täheldada valget auru. Pärast jahutamist viiakse lahus kvantitatiivselt destillatsioonikolbi, lahjendatakse veega ligikaudu 500 ml-ni ja lisatakse mõned keemistsentrid (4.28). Kolb ühendatakse destilleerimisaparaadiga (5.1) ja määramist jätkatakse punktis 7.1.1.2 kirjeldatud viisil.

7.2.2.3. Pimekatse

Vt punkt 7.1.1.3.

7.2.2.4. Tulemuse väljendamine

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M},$$

kus:

a = naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mille teostamisel asetati aparadi (5.1) vastuvõtuanumasse 50 ml väävelhapet 0,2 N standardlahust (4.8);

A = analüüsiks kasutatud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse kogus milliliitrites;

M = punkti 7.2.2.1 või 7.2.2.2 kohaselt võetud alikvoodis sisalduva proovi mass grammides.

7.2.3. Lahustuv üldlämmastik, välja arvatud nitraatlämmastik

300 ml Kjeldahli kolbi viiakse gradueeritud pipeti abil filtraadi (7.2.1.1 või 7.2.1.2) alikvoot, mis sisaldab maksimaalselt 50 mg määratavat lämmastikku. Lahjendatakse veega 100 ml-ni, lisatakse 5 g raud(II)sulfaati (4.16), 20 ml kontsentreeritud väävelhapet (4.1) ja mõned keemistsentrid (4.28). Esialgu kuumutatakse õrnalt, seejärel suurendatakse kuumust, kuni tekib valge aur. Mineraliseerimist jätkatakse 15 minuti temperatuuril, et valget auru eraldub veel 10–15 minuti jooksul. Pärast jahutamist viiakse Kjeldahli kolvi sisu kvantitatiivselt aparadi (5.1) destillatsioonikolbi. Lahjendatakse veega ligikaudu 500 ml-ni ja lisatakse mõned keemistsentrid (4.28). Kolb ühendatakse destilleerimisaparadiga (5.1) ja määramist jätkatakse punktis 7.1.1.2 kirjeldatud viisil.

7.2.3.1. Pimekatse

Vt punkt 7.1.1.3.

7.2.3.2. Tulemuse väljendamine

$$\% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M},$$

kus:

a = naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mille teostamisel asetati aparadi (5.1) vastuvõtuanumasse 50 ml väävelhappe 0,2 N standardlahust (4.8);

A = analüüsiks kasutatud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse kogus milliliitrites;

M = määramiseks võetud alikvoodis sisalduva proovi mass grammides.

7.2.4. Nitraatlämmastik

7.2.4.1. Kaltsiumtsüaanamiidi puudumisel

Leitakse punktides 7.2.2.4 ja 7.2.3.2 saadud tulemuste vahelise erinevuse ja/või punktis 7.2.2.4 saadud tulemuse ja punktides (7.2.5.2 või 7.2.5.5) ja (7.2.6.3 või 7.2.6.5 või 7.2.6.6) saadud tulemuste summa vahelise erinevuse alusel.

7.2.4.2. Kaltsiumtsüaanamiidi esinemise korral

Leitakse punktides 7.2.2.4 ja 7.2.3.2 saadud tulemuste vahelise erinevuse ning punktis 7.2.2.4 saadud tulemuse ja punktides (7.2.5.5), (7.2.6.3 või 7.2.6.5 või 7.2.6.6) ja (7.2.7) saadud tulemuste summa vahelise erinevuse alusel.

7.2.5. Ammooniumlämmastik

7.2.5.1. Ainult ammooniumlämmastiku ning ammooniumlämmastiku ja nitraatlämmastiku esinemise korral

Destilleerimisaparadi (5.1) kolbi viiakse gradueeritud pipetiga filtraadi (7.2.1.1) alikvoot, mis sisaldab maksimaalselt 100 mg ammooniumlämmastikku. Lisatakse vett, et saadav kogumaht oleks ligikaudu 350 ml, ja keemise hõlbustamiseks mõned keemistsentrid (4.28). Kolb ühendatakse destilleerimisaparadiga, lisatakse 20 ml naatriumhüdroksiidi lahust (4.9) ja destilleeritakse nii, nagu on kirjeldatud punktis 7.1.1.2.

7.2.5.2. Tulemuse väljendamine

$$\% N (\text{ammooniumlämmastiku}) = \frac{(a - A) \times 0,28}{M},$$

kus:

a = naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mille teostamisel pipeteeriti aparraadi (5.1) vastuvõtu anumasse 50 ml väävelhappe 0,2 N standardlahust (4.8);

A = analüüsiks kasutatud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N standardlahuse kogus milliliitrites;

M = määramiseks võetud alikvoodis sisalduva proovi mass grammides.

7.2.5.3. Uurea- ja/või tsüaanamiidämmastiku esinemise korral

Aparraadi (5.2) kuiva kolbi viiakse gradueeritud pipeti abil filtraadi (7.2.1.1 või 7.2.1.2) alikvoot, mis sisaldab maksimaalselt 20 mg ammooniumlämmastikku. Seejärel pannakse aparraat kokku. 300 ml Erlenmeyeri kolbi pipeteeritakse 50 ml väävelhappe 0,1 N standardlahust (4.17) ja piisavas koguses destilleeritud vett, et vedeliku tase jääks sissevoolutoru avast ligikaudu 5 cm võrra kõrgemale. Reaktsioonikolvi külgmise kaela kaudu lisatakse kolbi destilleeritud vett, viies ruumala ligikaudu 50 ml-ni. Segatakse. Vahutamise vältimiseks aeratsiooni ajal lisatakse mõned tilgad oktüülalkoholi (4.18). Seejärel muudetakse lahus leeliseliseks, kasutades 50 ml küllastunud kaaliumkarbonaadi lahust (4.19), ja hakatakse külmast suspensioonist sel viisil vabanenud ammoniaaki otsekohe ära juhtima. Selleks vajalik tugev õhuvool (voolukiirus umbes kolm liitrit minutis) puhastatakse eelnevalt, juhtides selle läbi lahjendatud väävelhapet ja lahjendatud naatriumhüdroksiidi sisaldavate pesukolbide. Suruõhu kasutamise asemel on võimalik kasutada ka vaakumit (veejugapumpa), tingimusel, et sissevoolutoru on ammoniaagi kogumiseks kasutatava anumaga piisavalt õhutihedalt ühendatud. Ammoniaagi eraldumine lõpeb tavaliselt kolme tunni möödudes. Sellest olenemata on otstarbekas selles veenduda, vahetades vastuvõtukolbi. Protsessi lõppedes ühendatakse kolb aparraadi küljest lahti ning loputatakse toru otsa ja kolvi seinu väikese koguse destilleeritud veega. Happe liiga tiitritakse naatriumhüdroksiidi 0,1 N standardlahusega (4.20), kuni indikaator (4.29.1) muutub halliks.

7.2.5.4. Pimekatse

Vt punkt 7.1.1.3.

7.2.5.5. Tulemuse väljendamine

$$\% \text{ N (ammooniumlämmastiku)} = \frac{(a - A) \times 0,28}{M},$$

kus:

a = naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 N standardlahuse milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mille teostamisel pipeteeriti aparraadi (5.2) Erlenmeyeri kolbi 50 ml väävelhappe 0,1 N standardlahust (4.17);

A = analüüsiks kasutatud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 N standardlahuse kogus milliliitrites;

M = analüüsiks võetud alikvoodis sisalduva proovi mass grammides.

7.2.6. Uurealämmastik

7.2.6.1. Ureaasimeetod

500 ml mõõtekolbi viiakse gradueeritud pipeti abil filtraadi (7.2.1.1 või 7.2.1.2) alikvoot, mis sisaldab maksimaalselt 250 mg ureaalämmastikku. Fosfaatide sadestamiseks lisatakse veidi küllastunud baariumhüdroksiidi lahust (4.21), kuni sademe moodustumine lakkab. Seejärel kõrvaldatakse baariumioonide (ja kõigi lahustunud kaltsiumioonide) liig 10 % naatriumkarbonaadi lahuse (4.22) abil.

Lastakse settida ja kontrollitakse, kas asetleitud sadestumine on täielik. Kolb täidetakse märgini, segatakse ja filtreeritakse läbi kurdfiltrit. 50 ml filtraati pipeteeritakse aparraadi (5.3) 300 ml Erlenmeyeri kolbi. Filtraati hapestatakse soolhappe 0,2 N standardlahusega (4.23), kuni pH-meetriga (5.5) mõõdetud pH-tase saavutab väärtuse 3. Seejärel viiakse pH naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahusega (4.20) tasemele 5,4.

Vältimaks ureaasiga lagundamisel ammoniaagikadusid, suletakse Erlenmeyeri kolb korgiga, mis on varustatud jaotuslehtri ja väikese mullipüüdjaga, mis sisaldab täpselt 2 ml soolhappe 0,1 N standardlahust (4.24). Jaotuslehtri kaudu lisatakse 20 ml ureaasilahust (4.25) ning lahus jäetakse temperatuuril 20–25 °C üheks tunniks seisma. Seejärel pipeteeritakse jaotuslehtrisse 25 ml soolhappe 0,1 N standardlahust (4.24), lastakse sel lahusesse voolata ja seejärel loputatakse väikese koguse veega. Samal viisil viiakse kaitseanuma sisu kvantitatiivselt Erlenmeyeri kolvis olevasse lahusesse. Happe liiga tiitritakse naatriumhüdroksiidi 0,1 N standardlahusega (4.20), kuni pH-meetriga mõõdetud pH-tase saavutab väärtuse 5,4.

7.2.6.2. Pimekatse

Vt punkt 7.1.1.3.

7.2.6.3. Tulemuse väljendamine

$$\% \text{ N (ammooniumlämmastiku)} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M}$$

kus:

a = naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 N standardlahuse milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mis teostatati täpselt samades tingimustes kui analüüs;

A = analüüsiks kasutatud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 N standardlahuse kogus milliliitrites;

M = analüüsiks võetud alikvoodis sisalduva proovi mass grammides.

Märkused

1. Pärast baariumhüdroksiidi ja naatriumkarbonaadiga sadestamist täidetakse kolb märgini ning lahus filtreeritakse ja neutraliseeritakse võimalikult kiiresti.
2. Tiitrimiskatset võib teostada ka indikaatoriga (4.29.2), kuid sel juhul on lõpp-punkti saabumise raskem märgata.

7.2.6.4. Ksanthüdroolil põhinev gravimeetriline meetod

250 ml keeduklaasi viiakse gradueeritud pipeti abil filtraadi (7.2.1.1 või 7.2.1.2) alikvoot, mis sisaldab maksimaalselt 20 mg ureat. Lisatakse 40 ml äädikhapet (4.14). Segatakse klaaspulgaga ühe minuti vältel ning võimalikul sademel lastakse viie minuti vältel settida. Filtreeritakse lamedal alusel 100 ml keeduklaasi, pestakse mitme milliliitri äädikhappega (4.14) ning seejärel lisatakse filtraadile pidevalt klaaspulgaga segades tilkhaaval 10 ml ksanthüdrooli (4.26). Jäetakse settima kuni sademe tekkimiseni ja sellest hetkest alates segatakse veel ühe või kahe minuti vältel. Jäetakse pooleteiseks tunniks seisma. Filtreeritakse läbi eelnevalt kuivatatud ja kaalutud klaasfiltritiigli seda veidi alla surudes; pestakse kolm korda 5 ml etanooliga (4.31), püüdmata eemaldada kogu äädikhapet. Asetatakse kuivatuskappi ja hoitakse üks tund temperatuuril 130 °C (temperatuur ei tohi tõusta üle 145 °C). Jäetakse eksikaatorisse jahtuma ja kaalutakse.

7.2.6.5. Tulemuse väljendamine

$$\% \text{ N Urealämmastiku + biureedi} = \frac{6,67 \times m_1}{M_2}$$

kus:

m_1 = tekkinud sademe mass grammides;

M_2 = määramiseks võetud alikvoodis sisalduva proovi mass grammides.

Tulemust korrigeeritakse pimekatse suhtes. Üldjuhul võib biureedi ilma suurema veata arvestada urea-lämmastiku hulka, kuna selle absoluutne sisaldus liitvæetistes on väike.

7.2.6.6. Erinevusel põhinev meetod

Urealämmastikku võib arvutada ka vastavalt järgmisele tabelile:

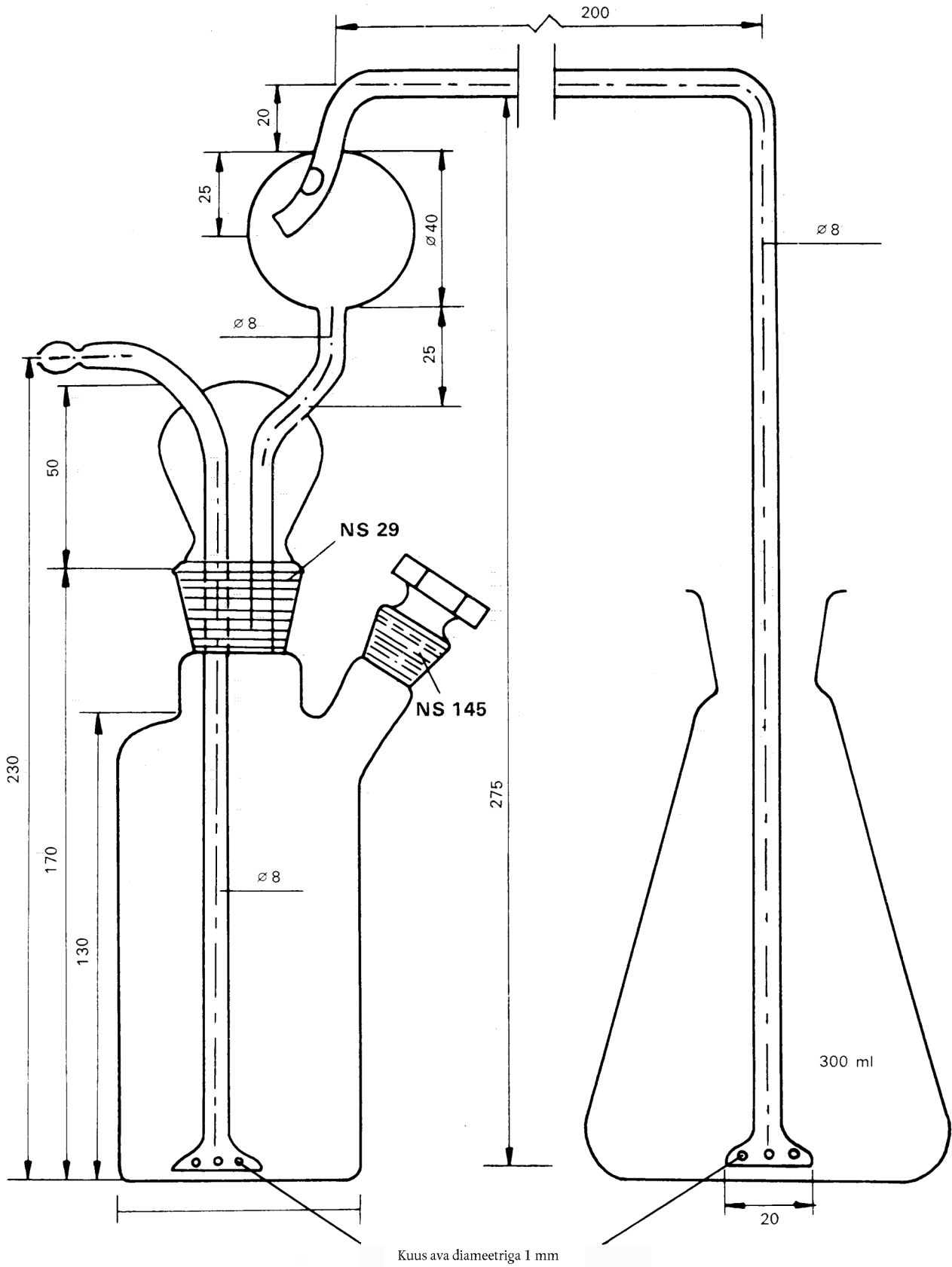
Juhtum	Nitraatlämmastik	Ammooniumlammastik	Tsüaanamiidlammastik	Urealämmastik
1	Puudub	Olemas	Olemas	$(7.2.2.4) - (7.2.5.5 + 7.2.7)$
2	Olemas	Olemas	Olemas	$(7.2.3.2) - (7.2.5.5 + 7.2.7)$
3	Puudub	Olemas	Puudub	$(7.2.2.4) - (7.2.5.5)$
4	Olemas	Olemas	Puudub	$(7.2.3.2) - (7.2.5.5)$

7.2.7. Tsüaanamiidlammastik

10–30 mg tsüaanamiidlammastikku sisaldav filtraadi (7.2.1.2) alikvoot asetatakse 250 ml keeduklaasi. Analüüsi jätkatakse vastavalt meetodile 2.4.

8. TULEMUSTE KONTROLLIMINE

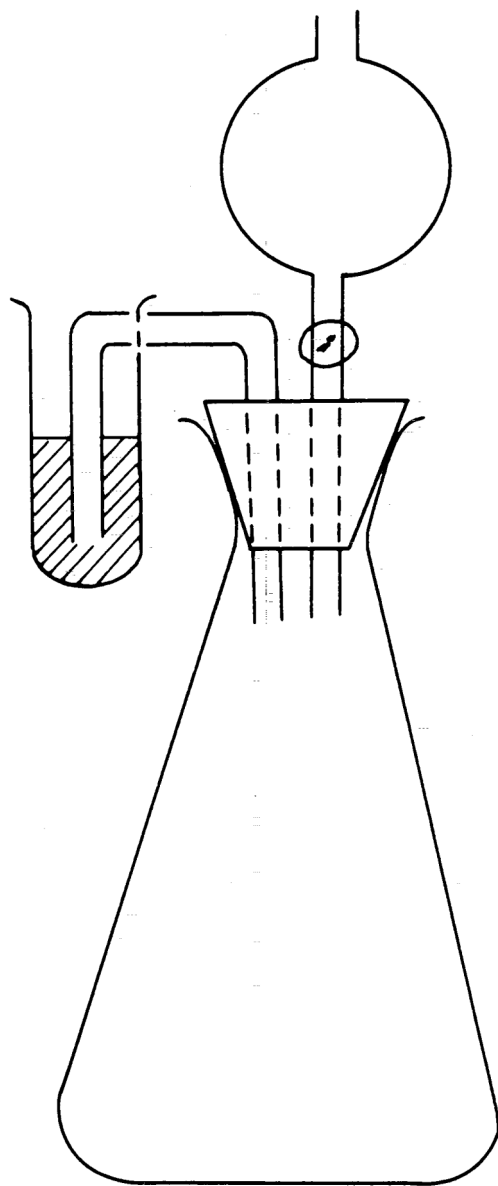
- 8.1. Teatud juhtudel võidakse täheldada erinevust otse väljakaalutud proovi põhjal määratud üldlammastiku (7.1) ja lahustuva üldlammastiku (7.2.2) vahel. Sellest olenemata ei tohiks see erinevus olla suurem kui 0,5 %. Vastasel korral sisaldab väetis muid lahustumatu lämmastiku vorme, mida direktiivis 76/116/EMÜ esitatud loetelu ei hõlma.
- 8.2. Enne iga analüüsi kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks standardlahust, mis sisaldab lämmastiku eri vorme samades proportsioonides kui uuritav proov. See standardlahus valmistatakse kaaliumtiotsüanaadi (4.3), kaaliumnitraadi (4.4), ammooniumsulfaadi (4.5) ja urea (4.6) standardlahustest.



Joonis 6

Aparaat ammoniumlammastiku määramiseks

(7.2.5.3)



Joonis 7

Aparaat uurealämmastiku määramiseks

(7.2.6.1)

Meetod 2.6.2

LÄMMASTIKU ERI VORMIDE MÄÄRAMINE VÄETISTE PUHUL, MIS SISALDAVAD LÄMMASTIKKU AINULT NITRAAT-, AMMOONIUM- JA UUREALÄMMASTIKUNA

1. EESMÄRK

Käesoleva dokumendi eesmärgiks on sätestada lihtsustatud meetod lämmastiku eri vormide määramiseks väetistes, mis sisaldavad lämmastikku ainult nitraat-, ammonium- ja uurealämmastikuna.

2. KASUTUSVALDKOND

Käesolevat meetodit võib kasutada kõigi direktiivis 76/116/EMÜ nimetatud väetiste puhul, mis sisaldavad ainult nitraat-, ammonium- või uurealämmastikku.

3. PÕHIMÕTE

Ühe proovilahuse eri osadega teostatakse järgmised määramised:

3.1. lahustuv üldlämmastik:

3.1.1. nitraatide puudumisel lahuse otsese Kjeldahli mineraliseerimise teel;

3.1.2. nitraatide esinemise korral lahuse osa Kjeldahli mineraliseerimise teel pärast Ulschi meetodil redutseerimist; mõlemal juhul määratakse ammoniaak meetodis 2.1 kirjeldatud viisil;

3.2. lahustuv üldlämmastik, välja arvatud nitraatlämmastik, Kjeldahli mineraliseerimise teel pärast nitraatlämmastiku kõrvaldamist happelises keskkonnas raud(II)sulfaadi abil; ammoniaak määratakse meetodis 2.1 kirjeldatud viisil;

3.3. nitraatlämmastik punktide 3.1.2 ja 3.2 vahelise erinevuse või lahustuva üldlämmastiku (3.1.2) ning ammonium- ja uurealämmastiku summa (3.4 + 3.5) vahelise erinevuse alusel;

3.4. ammoniumlämmastik külmdestilleerimise teel pärast nõrgalt leeliseliseks muutmist; ammoniaak absorbeerub väevelhappelahuses ja määratakse vastavalt meetodile 2.1;

3.5. uurealämmastik:

3.5.1. ureaasi abil ammoniaagiks muutmise teel, määrates ammoniaagi soolhappe standardlahusega tiitrimise teel;

3.5.2. gravimeetrilisel teel ksanthüdrooli kasutades: kaasa sadestuva biureedi võib ilma suurema veata arvestada uurealämmastiku hulka; selle absoluutne sisaldus liitväetistes on harilikult väike;

3.5.3. erinevuse alusel vastavalt järgmisele tabelile:

Juhtum	Nitraatlämmastik	Ammoniumlämmastik	Erinevus
1	Puudub	Olemas	(3.1.1) – (3.4)
2	Olemas	Olemas	(3.2) – (3.4)

4. REAKTIIVID
- Destilleeritud või demineraliseeritud vesi.
- 4.1. Kaaliumsulfaat analüüsi teostamiseks.
- 4.2. Vesinikuga redutseeritud raud analüüsi teostamiseks (ettenähtud rauakogusega peab olema võimalik redutseerida vähemalt 50 mg nitraatlämmastikku).
- 4.3. Kaaliumnitraat analüüsi teostamiseks.
- 4.4. Ammooniumsulfaat analüüsi teostamiseks.
- 4.5. Uurea analüüsi teostamiseks.
- 4.6. Väävelhappe 0,2 N lahus.
- 4.7. Kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahus: ammoniaagivaba, ligikaudu 30 % (mass/maht) NaOH vesilahus.
- 4.8. Karbonaadivaba naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N lahus.
- 4.9. Väävelhappe tihedusega $d_{20} = 1,84$.
- 4.10. Mahulises suhtes 1:1 lahjendatud soolhape.
- 4.11. 96–100 % äädikhape.
- 4.12. Ammoniaagivaba väävelhappelahus, mis sisaldab ligikaudu 30 % H_2SO_4 (mass/maht).
- 4.13. Raud(II)sulfaat: kristalliline $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.
- 4.14. Tiitritud 0,1 N väävelhappelahus.
- 4.15. Oktüülalkohol.
- 4.16. Kaaliumkarbonaadi küllastunud lahus.
- 4.17. Naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 N lahus.
- 4.18. Küllastunud baariumhüdroksiidi lahus.
- 4.19. Naatriumkarbonaadi 10 % (mass/maht) lahus.
- 4.20. 2 N soolhape.
- 4.21. Soolhappe 0,1 N lahus.
- 4.22. Ureaasilahus.
- 0,5 g aktiivset ureaasi heljundatakse 100 ml destilleeritud vees; lahuse pH-tase reguleeritakse 0,1 N soolhappe (4.21) abil pH-meetriga mõõdetud väärtusele 5,4.
- 4.23. Ksanthüdrool.
- 5 % lahus etanoolis või metanoolis (4.28) (tuleb vältida toodete kasutamist, mille puhul lahustumatu aine osakaal on suur); lahust võib säilitada pimedas hoolikalt suletud pudelis kolm kuud.

- 4.24. Katalüsaator.
- Vaskoksiid (CuO): 0,3–0,4 g iga hindamise kohta või samaväärne kogus vasksulfaatpentahüdraati, 0,95–1,25 g iga hindamise kohta.
- 4.25. Soolhappes pestud ja kaltsineeritud pimsskivigraanulid.
- 4.26. Indikaatorlahused.
- 4.26.1. Segaindikaator.
- Lahus A: 1 g metüülpunast lahustatakse 37 ml-s naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahuses ja lisatakse vett kuni ühe liitrini.
- Lahus B: 1 g metüleensinist lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.
- Üks mahuosa lahust A segatakse kahe mahuosa lahusega B.
- See indikaator on happelises lahuses violetne, neutraalses lahuses hall ja leeliselises lahuses roheline. Indikaatorlahust kasutatakse koguses 0,5 ml (10 tilka).
- 4.26.2. Metüülpunase indikaatorlahus.
- 0,1 g metüülpunast lahustatakse 50 ml-s 95 % etanoolis. Lisatakse vett kuni 100 ml-ni ja vajadusel filtreeritakse. Seda indikaatorit (neli-viis tilka) võib kasutada eelmise asemel.
- 4.27. Indikaatorpaberid.
- Lakmus, broomtümoosinine (või muud pH-taseme 6–8 ulatuses tundlikud paberid).
- 4.28. 95 % (mass/maht) etanool või metanool.
5. SEADMED
- 5.1. Destilleerimisaparaat.
- Vt meetod 2.1.
- 5.2. Aparaat ammooniumlämmastiku (7.5.1) määramiseks.
- Vt meetod 2.6.1 ja joonis 6.
- 5.3. Aparaat urealämmastiku määramiseks ureaasimeetodil (7.6.1).
- Vt meetod 2.6.1 ja joonis 7.
- 5.4. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).
- 5.5. pH-meeter.
- 5.6. Klaastarvikud:
- 2, 5, 10, 25, 50 ja 100 ml gradueeritud pipetid;
 - pikakaelalised 300 ja 500 ml Kjeldahli kolvid;
 - 100, 250, 500 ja 1 000 ml mõõtekolvid;
 - klaasfiltertiigid poori läbimõõduga 5–15 µm;
 - uhmer.
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Vt meetod 1.

7. MEETODID

7.1. Lahuse valmistamine analüüsi teostamiseks

10 g proovi kaalutakse 1 mg täpsusega ja viiakse 500 ml mõõtekolbi. Lisatakse 50 ml vett ja seejärel 20 ml lahjendatud soolhapet (4.10). Loksutatakse. Lastakse seista, kuni CO₂ eraldumine on lõppenud. Lisatakse 400 ml vett, loksutatakse pool tundi, lisatakse vett, homogeniseeritakse ja filtreeritakse läbi kuiva filtri kuiva anumasse.

7.2. Üldlämmastik

7.2.1. Nitraatide puudumisel

300 ml Kjeldahli kolbi pipeteeritakse filtraadi (7.1) osa, mis sisaldab maksimaalselt 100 mg lämmastikku. Lisatakse 15 ml kontsentreeritud väävelhapet (4.9), 0,4 g vaskoksiidi või 1,25 g vasksulfaati (4.24) ja mõned klaashelmed keemise kontrollimiseks. Esialgu kuumutatakse reaktsiooni alustamiseks mõõdukalt, siis tugevamalt, kuni vedelik muutub värvituks või veidi rohekaks ja võib selgelt täheldada valget auru. Pärast jahutamist viiakse lahus destillatsioonikolbi, lahjendatakse veega ligikaudu 500 ml-ni ja lisatakse mõned pimsskivigraanulid (4.25). Kolb ühendatakse destilleerimisaparaadiga (5.1) ja määramine teostatakse meetodi 2.6.1 punktis 7.1.1.2 kirjeldatud viisil.

7.2.2. Nitraatide esinemise korral

500 ml Erlenmeyeri kolbi pipeteeritakse filtraadi (7.1) osa, mis sisaldab maksimaalselt 40 mg nitraatlämmastikku. Analüüsi selles etapis ei ole lämmastiku üldkogus tähtis. Lisatakse 10 ml 30 % väävelhapet (4.12), 5 g redutseeritud rauda (4.2) ning Erlenmeyeri kolb kaetakse otsekohe kellaklaasiga. Kuumutatakse õrnalt, kuni reaktsioon muutub tugevaks, ent mitte liiga energiliseks. Kuumutamine lõpetatakse ja lahusel lastakse seista vähemalt kolm tundi ümbritseva õhu temperatuuril. Vedelik viiakse lahustumata rauda maha jättes kvantitatiivselt 250 ml mõõtekolbi. Lisatakse vett kuni märgini. Homogeniseeritakse hoolikalt. Maksimaalselt 100 mg lämmastikku sisaldav osa pipeteeritakse 300 ml Kjeldahli kolbi. Lisatakse 15 ml kontsentreeritud väävelhapet (4.9), 0,4 g vaskoksiidi või 1,25 g vasksulfaati (4.24) ja mõned klaashelmed keemise kontrollimiseks. Esialgu kuumutatakse reaktsiooni alustamiseks mõõdukalt, siis tugevamalt, kuni vedelik muutub värvituks või veidi rohekaks ja võib selgelt täheldada valget auru. Pärast jahutamist viiakse lahus kvantitatiivselt destillatsioonikolbi, lahjendatakse veega ligikaudu 500 ml-ni ja lisatakse mõned pimsskivigraanulid (4.25). Kolb ühendatakse destilleerimisaparaadiga (5.1) ja määramist jätkatakse meetodi 2.6.1 punktis 7.1.1.2 kirjeldatud viisil.

7.2.3. Pimekatse

Pimekatse teostatakse samadel tingimustel ja selle tulemust võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.2.4. Tulemuse väljendamine

$$\% \text{ N (üldlämmastiku) } = \frac{(a - A) \times 0,28}{M}$$

kus:

a = tiitritud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,2 N lahuse (4.8) milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mille teostamisel asetati aparadi vastuvõtuanumasse 50 ml tiitritud 0,2 N väävelhappelahust (4.6);

A = analüüsiks kasutatud tiitritud 0,2 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahuse (4.8) kogus milliliitrites;

M = alikvoodis (7.2.1 või 7.2.2) sisalduva uuritava proovi mass grammides.

7.3. **Üldlämmastik, välja arvatud nitraatlämmastik**7.3.1. *Analüüs*

300 ml Kjeldahli kolbi pipeteeritakse filtraadi (7.1) alikvoot, mis sisaldab maksimaalselt 50 mg määratavat lämmastikku. Lahjendatakse veega 100 ml-ni, lisatakse 5 g raud(II)sulfaati (4.13), 20 ml kontsenteeritud väävelhapet (4.9) ja mõned klaashelmed keemise kontrollimiseks. Esialgu kuumutatakse mõõdukalt, siis tugevamalt, kuni tekib valge aur. Reaktsiooni jätkatakse 15 minuti vältel. Kuumutamine lõpetatakse ja katalüsaatorina lisatakse 0,4 g vaskoksiidi või 1,25 g vasksulfaati (4.24). Kuumutamist jätkatakse nii, et valget auru eraldub veel 10–15 minuti jooksul. Pärast jahutamist viiakse Kjeldahli kolvi sisu kvantitatiivselt destillatsioonikolbi (5.1). Lahjendatakse veega ligikaudu 500 ml-ni ja lisatakse mõned pimsskivigraanulid (4.25). Kolb ühendatakse destilleerimisaparaadiga ja määramist jätkatakse meetodi 2.6.1 punktis 7.1.1.2 kirjeldatud viisil.

7.3.2. *Pimekatse*

Vt punkt 7.2.3.

7.3.3. *Tulemuse väljendamine*

$$\text{Üldlämmastik} - \% N = \frac{(a - A) \times 0,28}{M},$$

kus:

a = tiitritud 0,2 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahuse (4.8) milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mille teostamisel pipeteeriti aparadi (5.1) vastuvõtuanumasse 50 ml tiitritud 0,2 N väävelhappelahust (4.6);

A = analüüsiks kasutatud tiitritud 0,2 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahuse (4.8) kogus milliliitrites;

M = määramisel kasutatud alikvoodis (7.2.1 või 7.2.2) sisalduva uuritava proovi mass grammides.

7.4. **Nitraatlämmastik**

Arvutatakse järgmiste erinevuste alusel:

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3)$$

või

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.5)$$

või

$$7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6).$$

7.5. **Ammooniumlämmastik**7.5.1. *Analüüs*

Aparaadi (5.2) kuiva kolbi pipeteeritakse filtraadi (7.1) osa, mis sisaldab maksimaalselt 20 mg ammooniumlämmastikku. Aparaat pannakse kokku. 300 ml Erlenmeyeri kolbi pipeteeritakse täpselt 50 ml tiitritud 0,1 N väävelhappelahust (4.14) ja piisavas koguses destilleeritud vett, et vedeliku tase jääks sissevoolutoru avast umbes 5 cm võrra kõrgemale. Reaktsioonikolvi külgmise kaela kaudu lisatakse kolbi destilleeritud vett, viies ruumala ligikaudu 50 ml-ni. Loksutatakse. Vahu moodustumise vältimiseks gaasivoo sissejuhtimisel lisatakse mitu tilka oktüülalkoholi (4.15). Lisatakse 50 ml küllastunud kaaliumkarbonaadi lahust (4.16) ja hakatakse külmast suspensioonist sel viisil vabanenud ammoniaaki otsekohe ära juhtima. Selleks vajalik tugev õhuvool (voolukiirus umbes kolm liitrit minutis) puhastatakse eelnevalt, juhtides selle läbi lahjendatud väävelhapet ja lahjendatud naatriumhüdroksiidi sisaldavate pesukolbide. Suruõhu kasutamise asemel võib kasutada ka vaakumit (veejugapumpa), tingimusel, et aparadi ühendused on õhutihedad.

Ammoniaagi eraldumine lõpeb tavaliselt kolme tunni möödudes.

Sellest olenemata on soovitatav selles veenduda, vahetades Erlenmeyeri kolbi. Protsessi lõppedes ühendatakse Erlenmeyeri kolb aparadi küljest lahti, sissevoolutoru otsa ja Erlenmeyeri kolvi seinu loputatakse väikese koguse destilleeritud veega ning happe liiga tiitritakse naatriumhüdroksiidi 0,1 N standardlahusega (4.17).

7.5.2. Pimekatse

Vt punkt 7.2.3.

7.5.3. Tulemuse väljendamine

$$\% \text{ N (ammooniumlämmastiku)} = \frac{(a - A) \times 0,28}{M},$$

kus:

a = tiitritud 0,1 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahuse (4.17) milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatsetes, mille teostamisel pipeteeriti aparadi (5.2) 300 ml Erlenmeyeri kolbi 50 ml tiitritud 0,1 N väävelhappelahust (4.14);

A = analüüsiks kasutatud tiitritud 0,1 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahuse (4.17) kogus milliliitrites;

M = analüüsiks kasutatud alikvoodis sisalduva uuritava proovi mass grammides.

7.6. Uurealämmastik

7.6.1. Ureaasimeetod

500 ml mõõtekolbi pipeteeritakse filtraadi (7.1) osa, mis sisaldab maksimaalselt 250 mg uurealämmastikku. Fosfaatide sadestamiseks lisatakse sobiv kogus küllastunud baariumhüdroksiidi lahust (4.18), kuni selle lisamisel ei teki enam sadet. Baariumioonide (ja kõigi lahustunud kaltsiumioonide) liig kõrvaldatakse 10 % naatriumkarbonaadi lahuse (4.19) abil. Lastakse settida ja kontrollitakse, kas asetleitud sadestumine on täielik. Kolb täidetakse märgini, homogeniseeritakse ja filtreeritakse läbi kurdfiltril. 50 ml filtraati pipeteeritakse aparadi (5.3) 300 ml Erlenmeyeri kolbi. Hapestatakse 0,2 N soolhappega (4.20), kuni pH-meetriga mõõdetud pH-tase saavutab väärtuse 3. Seejärel viiakse pH naatriumhüdroksiidi 0,1 N lahusega (4.17) tasemele 5,4. Vältimaks ureaasiga hüdroliüsimisel ammoniaagikadusid, suletakse Erlenmeyeri kolb korgiga, mis on ühendatud tilklehtri ja väikese kaitseanumaga, mis sisaldab täpselt 2 ml soolhappe 0,1 N lahust (4.21). Tilklehtri kaudu lisatakse 20 ml ureaasilahust (4.22). Jätakse temperatuuril 20–25 °C üheks tunniks seisma. Tilklehtrisse pipeteeritakse 25 ml soolhappe 0,1 N standardlahust (4.2), lastakse sel lahusesse voolata ja seejärel loputatakse väikese koguse veega. Samuti viiakse kaitseanuma sisu kvantitatiivselt Erlenmeyeri kolvis olevasse lahusesse. Happe liiga tiitritakse naatriumhüdroksiidi 0,1 N standardlahusega (4.17), kuni pH-meetriga mõõdetud pH-tase saavutab väärtuse 5,4.

Märkused

1. Pärast baariumhüdroksiidi ja naatriumkarbonaadi lahustega sadestamist täidetakse kolb märgini ning lahust filtreeritakse ja neutraliseeritakse võimalikult kiiresti.
2. Tiitrimise hindamiseks võib kasutada ka indikaatorit (4.26), kuid sel juhul on värvuse muutumist raskem märgata.

7.6.2. *Pimekatse*

Vt punkt 7.2.3.

7.6.3. *Tulemuse väljendamine*

$$\% \text{ N (uurealämmastiku)} = \frac{(a - A) \times 0,14}{M},$$

kus:

a = tiitritud 0,1 N naatrium- või kaaliumhüdroksiidi lahuse (4.17) milliliitrites väljendatud kogus, mida kasutati pimekatses, mis teostati täpselt samades tingimustes kui analüüs;

A = analüüsiks kasutatud naatrium- või kaaliumhüdroksiidi 0,1 N lahuse (4.17) kogus milliliitrites;

M = analüüsiks kasutatud alikvoodis sisalduva uuritava proovi mass grammides.

7.6.4. *Ksanthüdroolil põhinev gravimeetriline meetod*

250 ml keeduklaasi pipeteeritakse filtraadi (7.1) osa, mis sisaldab maksimaalselt 20 mg ureat. Lisatakse 40 ml äädikhapet (4.11). Segatakse klaaspulgaga ühe minuti vältel. Võimalikul sademel lastakse viie minuti vältel settida. Filtreeritakse ja pestakse mõne milliliitri äädikhappega (4.11). Filtraadile lisatakse pidevalt klaaspulgaga segades tilkhaaval 10 ml ksanthüdrooli (4.23). Jäetakse settima kuni sademe tekkimiseni ja sellest hetkest alates segatakse veel ühe või kahe minuti vältel. Jäetakse poolteiseks tunniks seisma. Filtreeritakse läbi eelnevalt kuivatatud ja kaalutud klaasfiltertiigli, vähendades veidi survet; pestakse kolm korda 5 ml etanooliga (4.28), püüdmata eemaldada kogu äädikhapet. Asetatakse kuivatuskappi ja hoitakse üks tund temperatuuril 130 °C (temperatuur ei tohi tõusta üle 145 °C). Lastakse eksikaatoris jahtuda ja kaalutakse.

7.6.5. *Tulemuse väljendamine*

$$\% \text{ N (uurealämmastiku)} = \frac{6,67 \times m}{M},$$

kus:

m = tekkinud sademe mass grammides;

M = määramisel kasutatud alikvoodis sisalduva proovi mass grammides.

Tulemust korrigeeritakse pimekatse suhtes. Üldjuhul võib biureedi ilma suurema veata arvestada uurealämmastiku hulka, kuna selle absoluutne sisaldus liitväetistes on väike.

7.6.6. *Erinevusel põhinev meetod*

Uurealämmastikku võib arvutada ka vastavalt järgmisele tabelile:

Juhtum	Nitraatlämmastik	Ammooniumlämmastik	Uurealämmastik
1	Puudub	Olemas	(7.2.4) – (7.5.3)
2	Olemas	Olemas	(7.3.3) – (7.5.3)

8. TULEMUSTE KONTROLLIMINE

Enne iga analüüsi kontrollitakse, et seadmed töötavad nõuetekohaselt ja et meetodit rakendatakse õigesti, kasutades selleks otstarbeks standardlahust, mis sisaldab lämmastiku eri vorme samades proportsioonides kui uuritav proov. See standardlahus valmistatakse kaaliumnitraadi (4.3), ammooniumsulfaadi (4.4) ja urea (4.5) tiitritud lahustest.

*Meetodid 3***FOSFOR***Meetodid 3.1*

EKSTRAHEERIMISED

Meetod 3.1.1

MINERAALHAPETES LAHUSTUVA FOSFORI EKSTRAHEERIMINE

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse mineraalhapetes lahustuva fosfori määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Kohaldatakse ainult direktiivi 76/116/EMÜ I lisas loetletud fosfaatväetiste suhtes.

3. PÕHIMÕTE

Väetises sisalduva fosfori ekstraheerimine lämmastik- ja väävelhappe seguga.

4. REAKTIIVID

Destillieritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Väävelhape ($d_{20} = 1,84$).4.2. Lämmastikhape ($d_{20} = 1,40$).

5. SEADMED

Standardne laborivarustus.

5.1. Kjeldahli kolb mahuga vähemalt 500 ml või 250 ml ümarkolb püstjahutina töötava klaastoruga.

5.2. 500 ml mõõtekolb.

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. **Proov**

2,5 g ettevalmistatud proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega ja asetatakse kuiva Kjeldahli kolbi.

7.2. Ekstraheerimine

Lisatakse 15 ml vett ja lahust segatakse aine suspendeerimiseks. Lisatakse 20 ml lämmastikhapet (4.2) ja ettevaatlikult 30 ml väävelhapet (4.1).

Kui esialgne energiline reaktsioon lõpule jõuab, kuumutatakse kolvi sisu aeglaselt keemiseni ja keedetakse 30 minutit. Lastakse jahtuda ja seejärel lisatakse ettevaatlikult ning segades ligikaudu 150 ml vett. Keetmist jätkatakse 15 minuti vältel.

Jahutatakse täielikult ja vedelik viiakse kvantitatiivselt 500 ml mõõtekolbi. Kolb täidetakse ning lahus segatakse ja filtreeritakse läbi kuiva fosfaadivaba kurdfiltrit, heites filtraadi esimese osa kõrvale.

7.3. Määramine

Fosfori määramine sel viisil saadud lahuse alikvoodis teostatakse vastavalt meetodile 3.2.

*Meetod 3.1.2**2 % Sipelghappes (20 g liitri kohta) lahustuva fosfori ekstraheerimine***1. RAKENDUSALA**

Käesolevas dokumendis määratletakse 2 % sipelghappes (20 g liitri kohta) lahustuva fosfori määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Ainult pehmed looduslikud fosfaadid.

3. PÕHIMÕTE

Eristamaks kõvasid looduslikke fosfaate pehmetest looduslikest fosfaatidest, rakendatakse sipelghappes lahustuva fosfori ekstraheerimisel teatud kindlaid tingimusi.

4. REAKTIIV**4.1. 2 % sipelghape (20 g liitri kohta).**

Märkus

82 ml sipelghappele (kontsentratsioon 98–100 %; $d_{20} = 1,22$) lisatakse destilleeritud vett kuni viie liitrini.

5. SEADMED

Standardne laborivarustus.

5.1. 500 ml mõõtekolb (nt Stohmanni kolb).**5.2. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).**

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. **Proof**

5 g ettevalmistatud proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega ja asetatakse kuiva, laia kaelaga 500 ml Stohmanni mõõtekolbi (5.1).

7.2. **Ekstraheerimine**

Kolbi pidevalt käsitsi pöörates lisatakse temperatuuril 20 ± 1 °C sipelghapet (4.1), kuni selle nivoo jääb mõõtemärgist ligikaudu 1 cm võrra allapoole, ja seejärel täidetakse kolb märgini. Kolb suletakse kummikorgiga ja loksutatakse 30 minutit pöördloksutil temperatuuril 20 ± 2 °C (5.2).

Lahus filtreeritakse läbi kuiva fosfaadivaba kurdfiltril kuiva klaasnõusse. Filtraadi esimene osa heidetakse kõrvale.

7.3. **Määramine**

Fosfor määratakse täiesti selge filtraadi alikvoodis vastavalt meetodile 3.2.

Meetod 3.1.3

2 % SIDRUNHAPPES (20 g liitri kohta) LAHUSTUVA FOSFORI EKSTRAHEERIMINE

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis kirjeldatakse 2 % sidrunhappes (20 g liitri kohta) lahustuva fosfori määramise korda.

2. KASUTUSVALDKOND

Kohaldatakse ainult aluselise räbu liikide suhtes (vt direktiivi 76/116/EMÜ I lisa A osa).

3. PÕHIMÕTE

Fosfori ekstraheerimine väetisest 2 % sidrunhappelahusega (20 g liitri kohta) kindlaksmääratud tingimustes.

4. REAKTIIVID

Destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. 2 % sidrunhappe lahus (20 g liitri kohta), mis on valmistatud kristallisest sidrunhappes ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$).

Märkus

Selle sidrunhappelahuse kontsentratsiooni kontrollitakse, tiitrides sellest 10 ml naatriumhüdrosiidi 0,1 N standardlahusega, kasutades indikaatorina fenoolftaleiini.

Kui lahuse kontsentratsioon on õige, peaks tiitrimiseks kuluma 28,55 ml standardlahust.

5. SEADMED
- 5.1. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Saabunud toote analüüs teostatakse pärast algse proovi hoolikat segamist selle homogeensuse tagamiseks. Vt meetod 1.
7. ANALÜÜSI KÄIK
- 7.1. **Proov**
- 5 g ettevalmistatud proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega ja asetatakse kuiva, piisavalt laia kaelaga 600 ml kolbi, milles on võimalik vedelikku põhjalikult loksutada.
- 7.2. **Ekstraheerimine**
- Temperatuuril 20 ± 1 °C lisatakse 500 ± 1 ml sidrunhappe lahust. Reaktiivi esimeste milliliitrite lisamisel loksutatakse vedelikku jõuliselt käsitsi, et takistada klompide tekkimist ja vältida aine kleepumist kolvi külgedele. Kolb suletakse kummikorgiga ja loksutatakse pöördloksutil (5.1) temperatuuril 20 ± 2 °C täpselt 30 minutit.
- Filtreeritakse otsekohe läbi kuiva fosfaadivaba kurdfiltrit kuiva klaasist vastuvõtuanumasse ning filtraadi esimesed 20 ml heidetakse kõrvale. Filtreerimist jätkatakse, kuni fosfori määramise teostamiseks on saadud piisav kogus filtraati.
- 7.3. **Määramine**
- Fosforiekstrakti määramine sel viisil saadud lahuse alikvoodis teostatakse vastavalt meetodile 3.2.

Meetod 3.1.4

NEUTRAALSES AMMOONIUMTSITRAADIS LAHUSTUVA FOSFORI EKSTRAHEERIMINE

1. RAKENDUSALA
- Käesolevas dokumendis määratletakse neutraalses ammooniumtsitraadis lahustuva fosfori määramise kord.
2. KASUTUSVALDKOND
- Kõik väetised, mille suhtes on sätestatud lahustuvus neutraalses ammooniumtsitraadis (vt direktiivi 76/116/EMÜ I lisa).
3. PÕHIMÕTE
- Fosfori ekstraheerimine temperatuuril 65 °C, kasutades neutraalset ammooniumtsitraadi lahust (pH = 7) kindlaksmääratud tingimustes.
4. REAKTIIVID
- Destilleeritud või demineraliseeritud vesi.
- 4.1. Neutraalne ammooniumtsitraadi lahus (pH = 7).
- See lahus peab sisaldama 185 g kristalliseerunud sidrunhapet liitri kohta ning selle suhteline tihedus temperatuuril 20 °C peab olema 1,09 ja pH-tase 7.

Reaktiiv valmistatakse järgmiselt:

370 g kristallilist sidrunhapet ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) lahustatakse umbes 1,5 liitris vees ja valmistatakse ligikaudu neutraalne lahus, lisades 345 ml ammoniumhüdrosiidi lahust (28–29 % NH_3). Kui NH_3 kontsentratsioon on väiksem kui 28 %, lisatakse vastavalt suurem kogus ammoniumhüdrosiidi lahust ja lahjendatakse sidrunhapet vastavalt väiksemas koguses vees.

Lahus jahutatakse ja reguleeritakse täpselt neutraalseks, hoides pH-meetri elektroode sügaval lahuses. Pidevalt (mehaanilise segajaga) segades lisatakse tilkhaaval ammoniaaki, mille NH_3 sisaldus on 28–29 %, kuni temperatuuril 20 °C mõõdetav pH-tase on täpselt 7. Seejärel viiakse ruumala kahe liitri ja kontrollitakse pH-taset uuesti. Reaktiivi hoitakse suletud anumas ja selle pH-taset kontrollitakse regulaarsete ajavahemike tagant.

5. SEADMED

5.1. Kaheliitrine keeduklaas.

5.2. pH-meeter.

5.3. 200 või 250 ml Erlenmeyeri kolb.

5.4. 500 ml mõõtekolvid ja 2 000 ml mõõtekolb.

5.5. Termostaadi abil temperatuurile 65 °C reguleeritav ja sobiva segajaga varustatud veevann (vt joonis 8).

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. Proov

1 või 3 g analüüsitavat väetist (vt direktiivi 76/116/EMÜ I lisa A ja B osa) viiakse 200 või 250 ml Erlenmeyeri kolbi, mis sisaldab 100 ml eelnevalt 65 °C-ni kuumutatud ammoniumtsitraadi lahust.

7.2. Lahuse analüüs

Erlenmeyeri kolb suletakse ja lahust loksutatakse väetise heljundamiseks, vältides klompide teket. Kork eemaldatakse hetkeks, et rõhku tasakaalustada, ja seejärel suletakse Erlenmeyeri kolb uuesti. Kolb asetatakse veevanni, mis on reguleeritud nii, et kolvi sisu hoitakse temperatuuril täpselt 65 °C, ning veevann ühendatakse segajaga (vt joonis 8). Segamise vältel peab suspensiooni tase kolvis jääma pidevalt allapoole veevannis sisalduva vee taset. (1) Mehaanilist segamist reguleeritakse nii, et oleks tagatud täielik heljundatus.

Pärast täpselt ühe tunni kestnud segamist eemaldatakse Erlenmeyeri kolb veevannist.

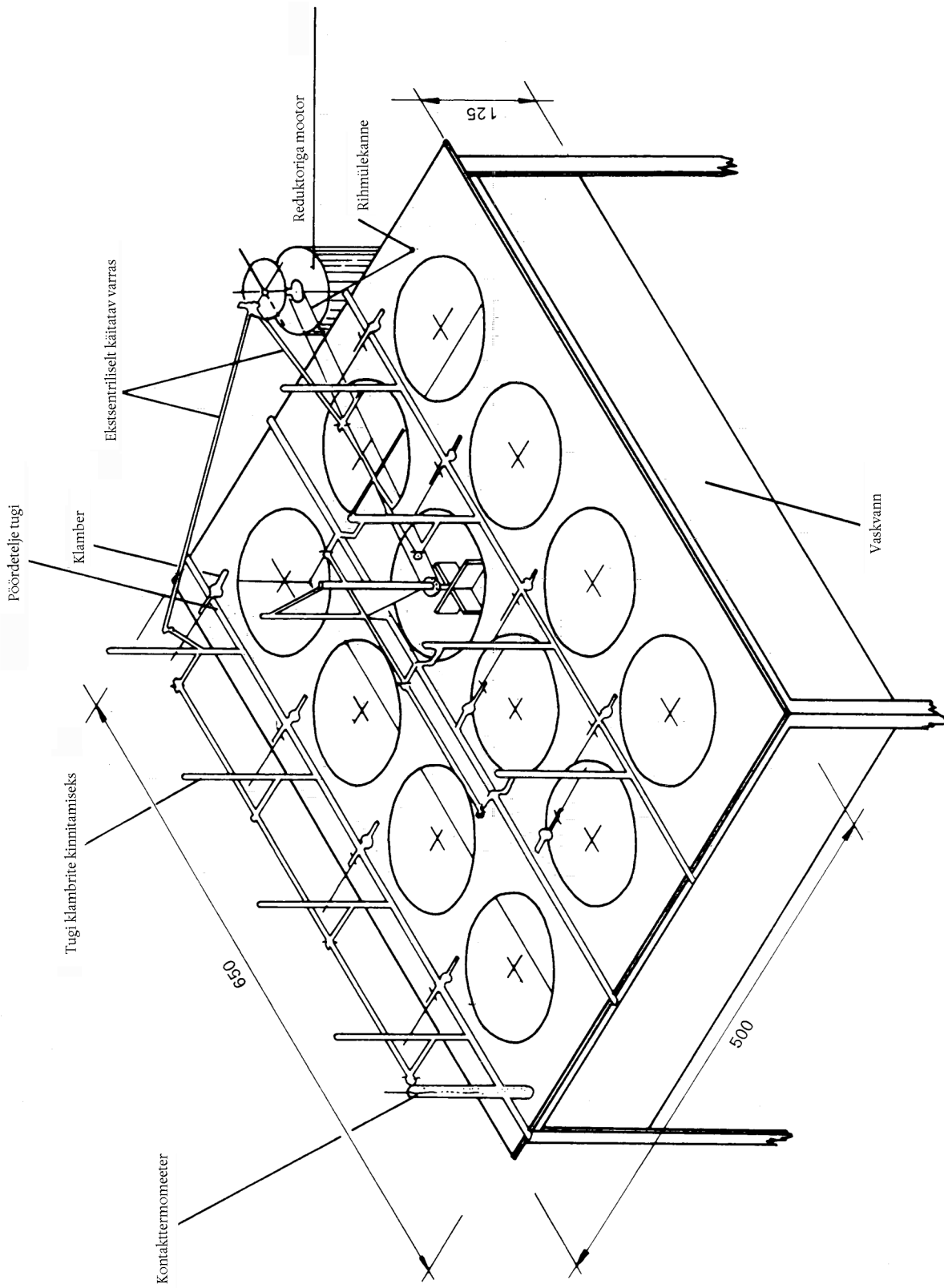
Kolvi sisu jahutatakse voolava vee all otsekohe ümbritseva õhu temperatuurini ja viiakse Erlenmeyeri kolvist veejoa (pesupudeli) abil viivitamata kvantitatiivselt 500 ml mõõtekolbi. Lisatakse vett. Segatakse põhjalikult. Filtreeritakse läbi kuiva kurdfiltrit (keskmise kiirusega, fosfaadivaba) kuiva anumasse, heites filtraadi esimese osa (umbes 50 ml) kõrvale.

Seejärel kogutakse ligikaudu 100 ml selget filtraati.

7.3. Määramine

Sel viisil saadud ekstraktis sisalduv fosfor määratakse vastavalt meetodile 3.2.

(1) Mehaanilise segaja puudumisel võib kolbi iga viie minuti tagant käsitsi loksutada.



Joonis 8

Meetodid 3.1.5

EKSTRAHEERIMINE LEELISELISE AMMOONIUMSITRAADIGA

Meetod 3.1.5.1

Lahustuva fosfori ekstraheerimine Petermanni järgi temperatuuril 65 °C

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse leeliselises ammooniumsitraadis lahustuva fosfori määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Kohaldatakse ainult sadestatud dikaltsiumfosfaatdihüdraadi ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) suhtes.

3. PÕHIMÕTE

Fosfori ekstraheerimine temperatuuril 65 °C, kasutades ammooniumsitraadi leeliselist lahust (Petermanni lahust) kindlaksmääratud tingimustes.

4. REAKTIIVID

Destilleeritud vesi või demineraliseeritud vesi, millel on samad omadused kui destilleeritud veel.

4.1. Petermanni lahus.

4.2. Omadused

Sidrunhape ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 173 g liitri kohta.

Ammoniaak: 42 g ammooniumlämmastikku liitri kohta.

pH-tase vahemikus 9,4–9,7.

Valmistamine diammooniumsitraadist

931 g diammooniumsitraati (molekulmass 226,19) lahustatakse viieliitrisel standardkolvis ligikaudu 3 500 ml vees. Asetatakse vanni jooksva vee alla, segatakse ja jahutatakse ning lisatakse väikeste kogustena ammoniaaki. Näiteks väärtuse $d_4^{20} = 0,906$ korral, mis vastab ammooniumlämmastiku tasemele 20,81 massiprotsenti, tuleb lisada 502 ml ammoniaagilahust. Temperatuur reguleeritakse 20 °C-le ja kolb täidetakse ettenähtud mahuni destilleeritud veega. Segatakse.

Valmistamine sidrunhapest ja ammoniaagist

865 g sidrunhappe monohüdraati lahustatakse umbes viieliitrisel mahuga anumal ligikaudu 2 500 ml destilleeritud vees. Anum asetatakse jäävanni ning lisatakse väikeste kogustena ja pidevalt loksutades ammoniaagilahust, kasutades letrit, mille vars ulatub sidrunhappe lahusesse. Näiteks väärtuse $d_4^{20} = 0,906$ korral, mis vastab ammooniumlämmastiku tasemele 20,81 massiprotsenti, tuleb lisada 1 114 ml ammoniaagilahust. Temperatuur reguleeritakse 20 °C-le, lahus viiakse viieliitrisel standardkolbi, ruumala viiakse destilleeritud veega märgini ja segatakse.

Ammooniumlämmastiku sisaldust kontrollitakse järgmiselt:

25 ml lahust viiakse 250 ml standardkolbi ja kolb täidetakse destilleeritud veega. Segatakse. Ammooniumlämmastiku sisaldus määratakse selle lahuse 25 ml alikvoodis vastavalt meetodile 2.1. Kui lahuse kontsentratsioon on õige, kulub määramiseks 15 ml 0,5 N H_2SO_4 .

Kui ammoniumlämmastiku sisaldus on suurem kui 42 g liitri kohta, saab NH_3 kõrvaldada inertgaasi voo abil või mõõduka kuumutamise teel, viimaks pH-taseme uuesti 9,7-ni. Teostatakse teine määramine.

Kui ammoniumlämmastiku sisaldus on väiksem kui 42 g liitri kohta, tuleb lisada järgmises koguses ammoniaagilahust:

$$\text{massi alusel } P = (42 - n \times 2,8) \times \frac{500}{20,81} \text{ g}$$

$$\text{või mahu alusel } V = \frac{M}{0,906} \text{ temperatuuril } 20 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Kui V on väiksem kui 25 ml, lisatakse lahusele koos $V \times 0,173$ g pulbrilise sidrunhappega otse viieliitrisesse kolbi.

Kui V on suurem kui 25 ml, on otstarbekas valmistada uus liitrine kogus reaktiivi järgmisel viisil.

Kaalutakse välja 173 g sidrunhapet. See lahustatakse 500 ml vees. Ettenähtud ohutusabinõusid rakendades lisatakse maksimaalselt $225 + V \times 1,206$ ml ammoniaagilahust, mida kasutati viie liitri reaktiivi valmistamiseks. Lisatakse vett. Segatakse.

See liitrine kogus segatakse eelnevalt valmistatud 4 975 ml lahusega.

5. SEADMED

5.1. Veevann, mida on võimalik hoida temperatuuril 65 ± 1 °C.

5.2. 500 ml mõõtekolb (nt Stohmanni kolb).

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. Proov

1 g ettevalmistatud proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega ja viiakse 500 ml mõõtekolbi (5.2).

7.2. Ekstraheerimine

Lisatakse 200 ml leeliselist ammoniumtsitraadi lahust (4.1). Kolb suletakse ja lahust loksutatakse jõuliselt käsitsi, et takistada klompide tekkimist ja vältida aine kleepumist kolvi külgedele.

Kolb asetatakse temperatuurile 65 °C reguleeritud veevanni ja seda loksutatakse esimese poole tunni jooksul iga viie minuti järel. Pärast iga loksutamist eemaldatakse kork rõhu tasakaalustamiseks. Veevannis oleva vee tase peaks olema kõrgem kui kolvis oleva lahuse tase. Kolbi hoitakse veel tund aega veevannis temperatuuril 65 °C ja loksutatakse iga 10 minuti järel. Kolb eemaldatakse, jahutatakse temperatuurini umbes 20 °C ning lisatakse vett kuni 500 ml-ni. Segatakse ja filtreeritakse läbi kuiva fosfaadivaba kurdfilterpaberi, heites filtraadi esimese osa kõrvale.

7.3. Määramine

Ekstraheeritud fosfori määramine sel viisil saadud lahuse alikvoodis teostatakse vastavalt meetodile 3.2.

Meetod 3.1.5.2

Lahustuva fosfori ekstraheerimine Petermanni järgi ümbritseva õhu temperatuuril

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse külmas leeliselises ammooniumsitraadis lahustuva fosfori määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Kohaldatakse ainult peenestatud fosfaatide suhtes.

3. PÕHIMÕTE

Fosfori ekstraheerimine temperatuuril umbes 20 °C, kasutades ammooniumsitraadi leeliselist lahust (Petermanni lahust) kindlaksmääratud tingimustes.

4. REAKTIIVID

Vt meetod 3.1.5.1.

5. SEADMED

5.1. Standardne laborivarustus ja 250 ml mõõtekolb (nt Stohmanni kolb).

5.2. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. **Proov**

2,5 g ettevalmistatud proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega ja asetatakse 250 ml mõõtekolbi (5.1).

7.2. **Ekstraheerimine**

Temperatuuril 20 °C lisatakse veidi Petermanni lahust ja loksutatakse väga tugevalt, et takistada klompide tekkimist ja vältida aine kleepumist kolvi külgedele. Kolb täidetakse Petermanni lahusega mõõtemärgini ja suletakse kummikorgiga.

Loksutatakse kaks tundi pöördloksutil (5.2). Filtreeritakse otsekohe läbi kuiva fosfaadivaba kurdfiltril kuiva anumasse, heites filtraadi esimese osa kõrvale.

7.3. **Määramine**

Fosfori määramine sel viisil saadud lahuse alikvoodis teostatakse vastavalt meetodile 3.2.

Meetod 3.1.5.3

Joulie' leeliselises ammooniumtsitraadis lahustuva fosfori ekstraheerimine

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse Joulie' leeliselises ammooniumtsitraadis lahustuva fosfori määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Kohaldatakse kõigi liht- ja liitfosfaatväetiste suhtes, milles fosfor esineb alumiiniumkaltsiumfosfaadi kujul.

3. PÕHIMÕTE

Ekstraheerimine kindla spetsifikatsiooniga ammooniumtsitraadi leeliselise lahusega (ja asjakohasuse korral oksüüni juuresolekul) temperatuuril umbes 20 °C energiliselt loksutades.

4. REAKTIIVID

Destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Joulie' leeliselise ammooniumtsitraadi lahus.

See lahus sisaldab 400 g sidrunhapet ja 153 g NH₃ liitri kohta. Lahuse vaba ammoniaagi sisaldus on ligikaudu 55 g liitri kohta. Selle valmistamiseks võib kasutada ühte alljärgnevatest meetoditest.

4.1.1. Üheliitrisel mõõtekolvis lahustatakse 400 g sidrunhapet (C₆H₈O₇ · H₂O) ligikaudu 600 ml ammoniaagis (d₂₀ = 0,925, s.t 200 g NH₃ liitri kohta). Sidrunhapet lisatakse vähehaaval 50–80 g kogustena, hoides temperatuuri alla 50 °C. Ruumala viiakse ammoniaagiga ühe liitrini.

4.1.2. Üheliitrisel mõõtekolvis lahustatakse 432 g kahealuselist ammooniumtsitraati (C₆H₁₄N₂O₇) 300 ml vees. Lisatakse 440 ml ammoniaaki (d₂₀ = 0,925). Lisatakse vett kuni ühe liitrini.

Märkus

Ammoniaagi üldsisalduse kontrollimine.

Võetakse tsitraadilahuse proov mahuga 10 ml ja asetatakse see 250 ml kolbi. Kolb täidetakse ettenähtud mahuni destilleeritud veega. Ammooniumlämmastiku sisaldus selle lahuse 25 ml alikvoodis määratakse vastavalt meetodile 2.1.

1 ml 0,5 N H₂SO₄ = 0,008 516 g NH₃

Reaktiivi peetakse nendes tingimustes nõuetekohaseks, kui tiitrimisel kasutatud milliliitrite arv jääb vahemikku 17,7–18 ml.

Vastasel korral lisatakse iga eespool osutatud 18 ml-st puudu jääva 0,1 ml kohta 4,25 ml ammoniaaki (d₂₀ = 0,925).

4.2. Pulbristatud 8-hüdroksükiniin (oksiin).

5. SEADMED
- 5.1. Standardne laborivarustus ja väike klaas- või portselanuhmer uhmrinuia.
- 5.2. 500 ml mõõtekolvid.
- 5.3. 1 000 ml mõõtekolb.
- 5.4. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Vt meetod 1.
7. ANALÜÜSI KÄIK
- 7.1. **Proov**
- 1 g ettevalmistatud proovi kaalutakse 0,0005 g täpsusega ja asetatakse väikesesse uhmrisesse. Proovi niisutamiseks lisatakse ligikaudu 10 tilka tsitraati (4.1) ja see purustatakse väga ettevaatlikult uhmrinuia-ga.
- 7.2. **Ekstraheerimine**
- Lisatakse 20 ml ammooniumtsitraati (4.1) ja segatakse pastaks ning jäetakse umbes üheks minutiks seisma.
- Vedelik dekanteeritakse 500 ml mõõtekolbi, filtreerides sellest välja võimalikud eelnevast niiskuse mõjul peenestamisest pääsenud osakesed. Jäägile lisatakse 20 ml tsitraadilahust (4.1), peenestatakse eespool kirjeldatud viisil ning vedelik dekanteeritakse mõõtekolbi. Protsessi korratakse neli korda, nii et viienda korra lõppedes saab kogu toote kolbi kallata. Nende protsesside käigus kasutatud tsitraadi üldkogus peab olema ligikaudu 100 ml.
- Uhmrinuia ja uhmril loputatakse mõõtekolvi kohal 40 ml destilleeritud veega.
- Suletud kolbi loksutatakse pöördloksutil (5.4) kolm tundi.
- Kolb jäetakse 15–16 tunniks seisma, seejärel loksutatakse seda samades tingimustes uuesti kolm tundi. Kogu protsessi jooksul hoitakse temperatuuri tasemel 20 ± 2 °C.
- Kolb täidetakse mõõtemärgini destilleeritud veega. Filtreeritakse läbi kuiva filtri, filtraadi esimene osa heidetakse kõrvale ja selge filtraat kogutakse kuiva kolbi.
- 7.3. **Määramine**
- Ekstraheeritud fosfori määramine sel viisil saadud lahuse alikvoodis teostatakse vastavalt meetodile 3.2.
8. LIIDE
- Oksiini kasutamine võimaldab käesoleva meetodi rakendamist magneesiumi sisaldavate väetiste puhul. Selle kasutamine on soovitatav, kui magneesiumi ja fosforanhüdriidi sisalduse suhe on suurem kui 0,03 ($\text{Mg}/\text{P}_2\text{O}_5 > 0,03$). Sel juhul lisatakse niisutatud analüüsitavale proovile 3 g oksiini. Samal ajal ei sega oksiini kasutamine magneesiumi puudumisel tõenäoliselt järgnevat määramist. Kui magneesiumi teadaolevalt ei esine, on siiski võimalik oksiini mitte kasutada.

Meetod 3.1.6

VEES LAHUSTUVA FOSFORI EKSTRAHEERIMINE

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse vees lahustuva fosfori määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Kohaldatakse kõigi väetiste, sealhulgas liitväetiste suhtes, mille puhul on ette nähtud vees lahustuva fosfori määramine.

3. PÕHIMÕTE

Loksutamise abil ekstraheerimine vees kindlaksmääratud tingimustes.

4. REAKTIIV

Destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

5. SEADMED

5.1. 500 ml mõõtekolb (nt Stohmanni kolb).

5.2. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. **Proov**

5 g ettevalmistatud proovi kaalutakse 0,001 g täpsusega ja asetatakse 500 ml mõõtekolbi (5.1).

7.2. **Ekstraheerimine**

Kolbi lisatakse 450 ml vett, mille temperatuur peab jääma vahemikku 20–25 °C.

Loksutatakse pöördloksutil 30 minutit.

Seejärel lisatakse vett kuni märgini, segatakse põhjalikult loksutades ja filtreeritakse läbi kuiva fosfaadiva-
ba kurdfiltrit kuiva anumasse.

7.3. **Määramine**

Fosfori määramine sel viisil saadud lahuse alikvoodis teostatakse vastavalt meetodile 3.2.

Meetod 3.2

EKSTRAHEERITUD FOSFORI MÄÄRAMINE

(Kinoliinfosfomolübdadil põhinev gravimeetriline meetod)

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse fosfori määramise kord väetiseekstraktides.

2. KASUTUSVALDKOND

Meetodit kohaldatakse fosfori eri vormide määramisel kõigis väetiseekstraktides (¹).

3. PÕHIMÕTE

Pärast võimalikku hüdrolüüsi sadestatakse fosfor happelises keskkonnas kinoliinfosfomolübdadina.

Pärast filtreerimist ja pesemist kuivatatakse sade temperatuuril 250 °C ja kaalutakse.

Eespool nimetatud tingimustes ei avalda lahuses tõenäoliselt leiduvad ühendid (mineraal- või orgaanilised happed, ammooniumioonid, lahustuvad silikaadid jms) segavat mõju, kui sadestamisel kasutatakse naatriummolübdadil või ammooniummolübdadil põhinevat reaktiivi.

4. REAKTIIVID

Destilleeritud või demineraliseeritud vesi.

4.1. Kontsentreeritud lämmastikhape ($d_{20} = 1,40$).

4.2. Reaktiivi valmistamine.

4.2.1. Naatriummolübdadil põhineva reaktiivi valmistamine.

Lahus A: 70 g naatriummolübdaadidihüdraati lahustatakse 100 ml destilleeritud vees.

Lahus B: 60 g sidrunhappe monohüdraati lahustatakse 100 ml destilleeritud vees ja lisatakse 85 ml kontsentreeritud lämmastikhapet (4.1).

Lahus C: lahuse C saamiseks segatakse lahus A lahusesse B.

Lahus D: 50 ml destilleeritud veele lisatakse 35 ml kontsentreeritud lämmastikhapet (4.1) ja seejärel 5 ml värskest destilleeritud kinoliini. See lahus lisatakse lahusele C, segatakse põhjalikult ja jäetakse üleöö pimedasse seisma. Seejärel viiakse ruumala destilleeritud veega 500 ml-ni, segatakse uuesti ja filtreeritakse läbi klaasfilterlehtri (5.6).

4.2.2. Ammooniummolübdadil põhineva reaktiivi valmistamine.

Lahus A: 300 ml destilleeritud vees lahustatakse 100 g ammooniummolübdadi, kuumutades lahust õrnalt ja segades seda aeg-ajalt.

Lahus B: 120 g sidrunhappe monohüdraati lahustatakse 200 ml destilleeritud vees ning lisatakse 170 ml kontsentreeritud väävelhapet (4.1).

(¹) Mineraalhapest lahustuv fosfor, vees lahustuv fosfor, ammooniumsitraadi lahustes lahustuv fosfor, 2 % sidrunhappes lahustuv fosfor ja 2 % sipelghappes lahustuv fosfor.

Lahus C: 70 ml kontsentreeritud lämmastikhappele (4.1) lisatakse 10 ml värskest destilleeritud kinoliini.

Lahus D: lahus A kallatakse hoolikalt segades aeglaselt lahusesse B. Pärast põhjalikku segamist lisatakse sellele segule lahus C ja viiakse ruumala ühe liitrini. Jätakse kaheks päevaks pimedasse seisma ja filtreeritakse läbi klaasfilterlehtri (5.6).

Reaktiive 4.2.1 ja 4.2.2 võib kasutada samal viisil; mõlemat reaktiivi tuleb säilitada suletud polüetüleen-pudelis pimedas.

5. SEADMED
- 5.1. Standardne laborivarustus ja laia kaelaga 500 ml Erlenmeyeri kolb.
- 5.2. 10, 25 ja 50 ml gradueeritud pipetid.
- 5.3. Filtritiigel poori läbimõõduga 5–20 µm.
- 5.4. Büchneri kolb.
- 5.5. Temperatuurile 250 ± 10 °C reguleeritud kuivatuskapp.
- 5.6. Klaasfilterlehter poori läbimõõduga 5–20 µm.

6. ANALÜÜSI KÄIK

6.1. Lahuse töötlemine

Väetiseekstrakti alikvoot (vt tabel 2), mis sisaldab ligikaudu 0,01 g P₂O₅, viiakse pipeti abil 500 ml Erlenmeyeri kolbi. Lisatakse 15 ml kontsentreeritud lämmastikhapet⁽¹⁾ (4.1) ja lahjendatakse veega ligikaudu 100 ml-ni.

Tabel 2

Fosfaadilahuste alikvootide määramine

P ₂ O ₅ % väetises	P% väetises	Analüüsiks võetud proov (g)	Lahjendus (ml-ni)	Proov (ml)	Lahjendus (ml-ni)	Sadestatav proov (ml)	Kinoliinfosfomolüüdaadi ümberarvestustegur (F), P ₂ O ₅ %-des	Kinoliinfosfomolüüdaadi ümberarvestustegur (F), P%-des
5–10	2,2–4,4	1	500	–	–	50	32,074	13,984
		5	500	–	–	10	32,074	13,984
10–25	4,4–11,0	1	500	–	–	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
+ 25	+ 11	1	500	–	–	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

⁽¹⁾ Või 21 ml, kui sadestatav lahus sisaldab rohkem kui 15 ml tsitraadilahust (neutraalset tsitraati või Petermanni või Joulie' leeliselist tsitraati).

6.2. Hüdrolüüs

Kui lahuses arvatakse esinevat metafosfaate, pürofosfaate või polüfosfaate, teostatakse hüdrolüüs järgmisel viisil.

Erlenmeyeri kolvi sisu aetakse aeglaselt keema ja hoitakse sellel temperatuuril kuni hüdrolüüsi lõppemiseni (selleks kulub tavaliselt üks tund). Pritsimisest ja liigsest aurustumisest tulenevaid kadusid, mis vähendaksid esialgset mahtu rohkem kui poole võrra, tuleb vältida püstjahuti paigaldamise teel. Pärast hüdrolüüsi lisatakse destilleeritud vett kuni esialgse mahuni.

6.3. Tiigli kaalumine

Filtertiiglit (5.3) kuivatatakse temperatuurile 250 ± 10 °C reguleeritud kuivatuskapis vähemalt 15 minutit. Tiigel kaalutakse pärast selle jahutamist eksikaatoris.

6.4. Sadestamine

Erlenmeyeri kolvis sisalduvat happelist lahust kuumutatakse, kuni see hakkab keema, ning seejärel alustatakse kinoliinfosfomolüüdaadi sadestamist, lisades tilkhaaval ja pidevalt segades 40 ml sadestavat reaktiivi (reaktiivi 4.2.1 või 4.2.2) ⁽¹⁾. Erlenmeyeri kolb asetatakse auruvanni ja jäetakse sinna 15 minutiks, loksutades kolbi aeg-ajalt. Lahuse võib filtreerida otsekohe või pärast selle jahtumist.

6.5. Filtreerimine ja pesemine

Lahus filtreeritakse vaakumis dekanteerimise teel. Erlenmeyeri kolvis olevat sadet pestakse 30 ml veega. Lahus dekanteeritakse ja filtreeritakse. Seda protsessi korratakse viis korda. Ülejäänud sade viiakse kvantitatiivselt tiiglisse ning seda pestakse veega. Sadet pestakse neli korda 20 ml veega, lastes vedelikul enne iga lisamist läbi tiigli voolata. Sade kuivatatakse põhjalikult.

6.6. Kuivatamine ja kaalumine

Tiigli välispinda pühitakse filterpaberiga. Tiigel asetatakse kuivatuskappi (5.5) ja seda hoitakse seal temperatuuril 250 °C, kuni selle mass enam ei muutu (harilikult 15 minutit); tiigel jäetakse ümbritseva õhu temperatuuril eksikaatorisse jahtuma ja kaalutakse kiiresti.

6.7. Pimekatse

Iga määramiste seeria kohta teostatakse pimekatse, kasutades ainult ekstraheerimisel kasutatud reaktiive ja lahusteid samades proportsioonides (tsitraadilahus jms), ning selle tulemusi võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

6.8. Kontrollimine

Teostatakse määramine, mille puhul kasutatakse kaaliumdivesinikfosfaadi lahuse alikvooti, mis sisaldab 0,01 g P_2O_5 .

⁽¹⁾ Fosfaadilahuste sadestamiseks, mis sisaldavad rohkem kui 15 ml tsitraadilahust (neutraalset, Petermanni või Joulie' lahust) ja mida on hapestatud 21 ml kontsentreeritud lämmastikhappega (vt punkti 6.1 joonealust märkust), kasutatakse 80 ml sadestavat reaktiivi.

7. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Tabelis 2 esitatud analüüsitavate proovide ja lahjenduste kasutamisel kehtib järgmine valem:

$$P\% \text{ väetises} = (A - a) \times F$$

või

$$P_2O_3 \% \text{ väetises} = (A - a) \times F,$$

kus:

A = kinoliinfosfomolüüdaadi mass grammides;

a = pimekatses saadud kinoliinfosfomolüüdaadi mass grammides;

F ja F' = tabeli 2 kahes viimases veerus esitatud tegurid.

Tabelis 2 esitatuist erinevate analüüsitavate proovide ja lahjenduste puhul kehtib järgmine valem:

$$PO \% \text{ väetises} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

Või

$$P_2O_5 \% \text{ väetises} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M},$$

kus:

f ja f' = tegurid kinoliinfosfomolüüdaadi ümberarvestamiseks P_2O_5 -ks = 0,032074 (f) või P-ks = 0,013984 (f');

D = lahjendusaste;

M = analüüsitava proovi mass grammides.

Meetod 4

KAALIUM

Meetod 4.1

VEES LAHUSTUVA KAALIUMI SISALDUSE MÄÄRAMINE

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse vees lahustuva kaaliumi määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Kõik direktiivi 76/116/EMÜ I lisas loetletud kaaliumväetised.

3. PÕHIMÕTE

Analüüsitavas proovis sisalduv kaalium lahustatakse vees. Kvantitatiivset määramist segada võivate ainete kõrvaldamise või sidumise järel sadestatakse kaalium nõrgalt leeliselises keskkonnas kaaliumtetrafenüül-boraadi (KTFB) kujul.

4. REAKTIIVID
- Destilleeritud või demineraliseeritud vesi.
- 4.1. Formaldehüüd.
- Selge 25–35 % formaldehüüdi lahus.
- 4.2. Kaaliumkloriid analüüsi teostamiseks.
- 4.3. Naatriumhüdroksiidi 10 N lahus.
- Tuleb hoolitseda selle eest, et kasutatakse ainult kaaliumivaba naatriumhüdroksiidi.
- 4.4. Indikaatorlahus.
- 0,5 g fenoolftaleini lahustatakse 90 % etanoolis ja ruumala viiakse 100 ml-ni.
- 4.5. EDTA lahus.
- 4 g etüleendiamiintetraädikhappe dihüdraadi dinaatriumsoola lahustatakse vees 100 ml mõõtekolvis. Kolb täidetakse ettenähtud mahuni ja segatakse.
- Seda reaktiivi säilitatakse plastanumas.
- 4.6. Naatriumtetrafenüülboraadi (NTFB) lahus.
- 32,5 g naatriumtetrafenüülboraati lahustatakse 480 ml vees, lisatakse 2 ml naatriumhüdroksiidi lahust (4.3) ja 20 ml magneesiumkloriidi lahust (100 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liitri kohta).
- Segatakse 15 minutit ja filtreeritakse läbi peene tuhavaba filtri.
- Seda reaktiivi säilitatakse plastanumas.
- 4.7. Pesemisvedelik.
- 20 ml NTFB lahust (4.6) lahjendatakse veega 1 000 ml-ni.
- 4.8. Broomivesi.
- Küllastunud broomilahus vees.
5. SEADMED
- 5.1. 1 000 ml mõõtekolvid.
- 5.2. 250 ml keeduklaas.
- 5.3. Filtertiigid poori läbimõõduga 5–20 μm .
- 5.4. Temperatuurile 120 ± 10 °C reguleeritud kuivatuskapp.
- 5.5. Eksikaator.

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

Kaaliumsoolade puhul tuleb proov analüüsiks representatiivse proovi saamiseks piisavalt peeneks jahvata. Selliste toodete puhul tuleb kohaldada meetodi 1 punkti 6 lõiget a.

7. ANALÜÜSI KÄIK**7.1. Proov**

10 g ettevalmistatud proovi (üle 50 % kaaliumoksiidi sisaldavate kaaliumsoolade puhul 5 g) kaalutakse 0,001 g täpsusega. See uuritav proov asetatakse koos ligikaudu 400 ml veega 600 ml keeduklaasi.

Aetakse keema ja keedetakse 30 minutit. Jahutatakse, viiakse kvantitatiivselt 1 000 ml mõõtekolbi, kolb täidetakse ettenähtud mahuni, lahus segatakse ja filtreeritakse kuiva vastuvõtuanumasse. Filtraadi esimesed 50 ml heidetakse kõrvale (vt punkt 7.6, märkus töö käigu kohta).

7.2. Alikvoodi ettevalmistamine sadestamiseks

Filtraadi alikvoot, mis sisaldab 25–50 mg kaaliumi (vt tabel 3), viiakse pipetiga 250 ml keeduklaasi. Vajadusel lisatakse vett kuni 50 ml-ni.

Võimalike segavate mõjude kõrvaldamiseks lisatakse 10 ml EDTA lahust (4.5) ja mitu tilka fenoolftaleiini lahust (4.4) ning segatakse tilkhaaval hulka naatriumhüdroksiidi lahust (4.3), kuni lahus muutub punaseks, ning lõpuks lisatakse liia tagamiseks veel mõned tilgad naatriumhüdroksiidi (harilikult piisab proovi neutraliseerimiseks ja liia tagamiseks 1 ml-st naatriumhüdroksiidist).

Suurema osa ammoniaagi eemaldamiseks (vt punkt 7.6, märkus töö käigu kohta, lõige b) keedetakse lahust väikesel kuumusel 15 minutit.

Vajaduse korral lisatakse vett, viimaks ruumala 60 ml-ni.

Lahus aetakse keema, keeduklaas eemaldatakse kuumutilt ja lisatakse 10 ml formaldehüüdi (4.1). Lisatakse mitu tilka fenoolftaleiini ja vajadusel veel veidi naatriumhüdroksiidi kuni selgelt eristatava punase värvuse ilmumiseni. Keeduklaas kaetakse kellaklaasiga ja asetatakse 15 minutiks auruvanni.

7.3. Tiigli kaalumine

Filtertiiglit (vt punkt 5 "Seadmed") kuivatatakse kuivatuskapis (5.4) temperatuuril 120 °C, kuni selle mass enam ei muutu (ligikaudu 15 minutit).

Tiiglit lastakse eksikaatoris jahtuda ja seejärel see kaalutakse.

7.4. Sadestamine

Keeduklaas eemaldatakse auruvannist ja lahusesse segatakse tilkhaaval 10 ml NTFB lahust (4.6). Selle lisamiseks kulub umbes kaks minutit. Enne filtreerimist oodatakse vähemalt 10 minutit.

7.5. Filtreerimine ja pesemine

Filtreeritakse vaakumis eelnevalt kaalutud tiiglis, keeduklaasi loputatakse pesemisvedelikuga (4.7), sadet pestakse kolm korda pesemisvedelikuga (pesemisvedelikku kulub kokku 60 ml) ja kaks korda 5–10 ml veega.

Sade kuivatatakse põhjalikult.

7.6. **Kuivatamine ja kaalumine**

Tiigli välispinda pühitakse filterpaberiga. Tiigel koos selle sisuga asetatakse pooleteiseks tunniks temperatuurile 120 °C reguleeritud kuivatuskappi. Tiigil lastakse eksikaatoris ümbritseva õhu temperatuurini jahtuda ja see kaalutakse kiiresti.

Märkus töö käigu kohta

- a) Kui filtraat on värvuselt tume, viiakse maksimaalselt 100 mg K_2O sisaldav alikvoot pipetiga 100 ml mõõtekolbi, lisatakse broomivett ja aetakse lahus broomi võimaliku liia kõrvaldamiseks keema. Pärast jahutamist kolb täidetakse, lahus filtreeritakse ning teostatakse filtraadi alikvoodis sisalduva kaaliumi kvantitatiivne määramine.
- b) Kui ammoniumlämmastiku sisaldus on väike või see puudub, ei ole 15 minutit vältav keetmine vajalik.

7.7. **Proovidena võetavad alikvoodid ja ümberarvestustegurid**

Tabel 3

Meetodi 4 puhul

K_2O % väetises	K % väetises	Analüüsiks võetud proov (g)	Ekstraktlahuse proov lahjendamiseks (ml)	Lahjendus (ml-ni)	Sadestamiseks proovina võetav alikvoot (ml)	Ümberarvestustegur (F), $\frac{\% K_2O}{g\ TPBK}$	Ümberarvestustegur (F), $\frac{\% K}{g\ TPBK}$
5–10	4,2–8,3	10	–	–	50	26,280	21,812
10–20	8,3–16,6	10	–	–	25	52,560	43,624
20–50	16,6–41,5	10	kas – või 50	–	10	131,400	109,060
				250	50	131,400	109,060
üle 50	üle 41,5	5	kas – või 50	–	10	262,800	218,120
				250	50	262,800	218,120

7.8. **Pimekatse**

Iga määramiste seeria kohta teostatakse pimekatse, kasutades ainult analüüsi käigus kasutatud reaktiive ja lahusteid samades proportsioonides, ning selle tulemusi võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.9. **Kontrollkatse**

Analüüsimeetodi kontrollimiseks teostatakse määramine, mille puhul kasutatakse kaaliumkloriidi vesilahuse alikvooti, mis sisaldab maksimaalselt 40 mg K_2O .

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Tabelis 3 esitatud analüüsitavate proovide ja lahjenduste kasutamisel kehtib järgmine valem:

$$K_2O \text{ \% väetises} = (A - a) \times F$$

või

$$K \text{ \% väetises} = (A - a) \times F,$$

kus:

A = proovi analüüsimisel saadud sademe mass grammides;

a = pimekatses saadud sademe mass grammides;

F ja F' = tegurid (vt tabel 3).

Tabelis 3 esitatuist erinevate analüüsitavate proovide ja lahjenduste puhul kasutatakse järgmist valemit:

$$\frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

või

$$\frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M},$$

kus:

f = tegur KTFB ümberarvestamiseks K₂O-ks = 0,1314;

f' = tegur KTFB ümberarvestamiseks K-ks = 0,109;

D = lahjendusaste;

M = analüüsitava proovi mass grammides.

Meetod 5

MAGNEESIUM

Meetod 5.1

VEES LAHUSTUVA MAGNEESIUMI MÄÄRAMINE

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse vees lahustuva magneesiumi määramise kord.

2. KASUTUSVALDKOND

Ainult lihtväetised, mille suhtes nähakse direktiivi 76/116/EMÜ I lisa A osas ette vees lahustuvale magneesiumile viitamine.

3. PÕHIMÕTE
- Magneesiumi lahustamine, keetes uuritavat proovi vees.
- Esimene tiitrimine (Ca + Mg)-EDTA-ga erikroommust T juuresolekul. Teine tiitrimine Ca-EDTA-ga fluoreksooni või kaltsoonsüsihappe juuresolekul. Magneesiumi määramine erinevuse alusel.
4. REAKTIIVID
- Destilleeritud või demineraliseeritud vesi.
- 4.1. Magneesiumi 0,05-molaarne standardlahus.
- Kaalutakse välja 2,016 g eelnevalt kahe tunni vältel 600 °C juures kaltsineeritud magneesiumoksiidi. See asetatakse koos 100 ml veega keeduklaasi. Segades lisatakse 120 ml ligikaudu 1 N soolhapet. Pärast lahustumist viiakse lahus kvantitatiivselt üheliitrisesse mõõtekolbi, lisatakse vett ettenähtud mahuni ja segatakse.
- Lahuse kontsentratsiooni kontrollitakse gravimeetrilisel teel fosfaadi põhjal.
- 1 ml seda lahust peaks sisaldama 1,216 mg Mg (= 2,016 mg MgO).
- 4.2. EDTA 0,05-molaarne lahus.
- Kaalutakse välja 18,61 g etüleendiamiintetraäädikhappe dihidraadi dinaatriumsoola ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), asetatakse see üheliitrisesse keeduklaasi ja lahustatakse 600–800 ml-s vees. Lahus viiakse kvantitatiivselt üheliitrisesse mõõtekolbi. Täidetakse ettenähtud mahuni ja segatakse. Seda lahust kontrollitakse standardlahuse (4.1) 20 ml prooviga, viies läbi tiitrimise vastavalt analüüsiprotseduurile (7.4.1).
- 1 ml EDTA lahust peaks vastama 1,216 milligrammile Mg-le või 2,016 milligrammile MgO-le ning 2,004 milligrammile Ca-le või 2,804 milligrammile CaO-le (vt punktid 9.1 ja 9.6).
- 4.3. Kaltsiumi 0,05-molaarne standardlahus.
- Kaalutakse välja 5,004 g kuiva kaltsiumkarbonaati. See asetatakse koos 100 ml veega keeduklaasi. Lahusesse segatakse vähehaaval 120 ml ligikaudu 1 N soolhapet.
- Süsinikdioksiidi eemaldamiseks aetakse lahus keema, jahutatakse, viiakse kvantitatiivselt üheliitrisesse mõõtekolbi, lisatakse vett ettenähtud mahuni ja segatakse. Seda lahust kontrollitakse EDTA lahusega (4.2), järgides punktis 7.4.2 sätestatud analüüsiprotseduuri. 1 ml seda lahust peaks sisaldama 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO) ja vastama 1 ml-le 0,05-molaarsele EDTA lahusele.
- 4.4. Fluoreksoonindikaator.
- Uhmris segatakse 1 g fluoreksooni ettevaatlikult 100 g naatriumkloriidiga. Seda segu kasutatakse 10 mg. Indikaator muutub rohelisest oranžiks. Tiitrimist tuleb teostada kuni rohelise varjundita oranži värvuse ilmumiseni.
- 4.5. Kaltsoonsüsihappe indikaatorlahus.
- 400 mg kaltsoonsüsihapet lahustatakse 100 ml metanoolis. Seda lahust kasutatakse kolm tilka. Indikaator muutub punasest siniseks. Tiitrimist tuleb teostada kuni punase varjundita sinise värvuse ilmumiseni.
- 4.6. Eriokroommust T indikaatorlahus.
- 300 mg erikroommust T-d lahustatakse 25 ml propüülalkoholi ja 15 ml trietanoolamiini segus. Seda lahust kasutatakse kolm tilka. See indikaator muutub punasest siniseks ja tiitrimist tuleb teostada kuni punase varjundita sinise värvuse ilmumiseni. Indikaator muudab värvi ainult magneesiumi esinemise korral. Vajadusel lisatakse 0,1 ml standardlahust (4.1).

Nii kaltsiumi kui magneesiumi esinemise korral moodustab EDTA kõigepealt kompleksi kaltsiumiga ja seejärel magneesiumiga. Sel juhul määratakse need kaks elementi üheaegselt.

4.7. Kaaliumtsüaniid.

2 % KCN vesilahus.

4.8. Kaaliumhüdroksiidi ja kaaliumtsüaniidi lahus.

280 g KOH ja 66 g KCN lahustatakse vees, ruumala viiakse ühe liitrini ja segatakse.

4.9. Puhverlahus pH-tasemega 10.

33 g ammooniumkloriidi lahustatakse 200 ml vees, lisatakse 250 ml ammoniaaki ($d = 0,91$), seejärel lisatakse vett kuni 500 ml-ni ja segatakse. Selle lahuse pH-taset kontrollitakse regulaarselt.

5. SEADMED

5.1. Magnetsegaja või mehaaniline segaja.

5.2. pH-meeter.

5.3. 500 ml mõõtekolvid.

5.4. 300 ml keeduklaasid.

6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vt meetod 1.

7. ANALÜÜSI KÄIK

7.1. **Proov**

1 mg täpsusega kaalutud 5 g ettevalmistatud proovi asetatakse 500 ml mõõtekolbi.

7.2. **Lahus**

Lisatakse ligikaudu 300 ml vett ja keedetakse pool tundi. Jahutatakse, täidetakse ettenähtud mahuni, segatakse ja filtreeritakse.

7.3. **Kontrollkatse**

Lahuste (4.1) ja (4.3) alikvootidega teostatakse määramine selliselt, et Ca ja Mg suhe oleks võrdne nende eeldatava suhtega proovis.

Selleks võetakse a milliliitrit standardlahust (4.3) ja $b - a$ milliliitrit standardlahust (4.1).

a ja b on kahel proovi analüüsimiseks teostatud tiitrimisel kasutatud EDTA lahuse milliliitrite arv. See protseduur loetakse nõuetekohaseks ainult siis, kui EDTA, kaltsiumi ja magneesiumi standardlahused on täpselt ekvivalentsed. Vastasel korral tuleb teha asjakohased korrektsioonid.

7.4. Määramine

7.4.1. Tiitrimine erikroommust T juuresolekul

Analüüsitava lahuse (7.5) alikvoot pipeteeritakse 300 ml keeduklaasi ja lahjendatakse veega ligikaudu 100 ml-ni. Lisatakse 5 ml puhverlahust (4.9). pH-meetriga mõõdetud pH-tase peab olema $10,5 \pm 0,1$. Lisatakse 2 ml kaaliumtsüaniidi lahust (4.7) ja kolm tilka erikroommust T indikaatorlahust (4.6). Segatakse õrnalt ja tiitritakse EDTA lahusega (4.2) (9.2, 9.3 ja 9.4). Tähistagu "b" 0,05-molaarse EDTA lahuse milliliitrite arvu.

7.4.2. Tiitrimine fluoreksooni või kaltsoonsüsihappe juuresolekul

Analüüsitava lahuse alikvoot, mis on võrdne eespool kirjeldatud tiitrimiseks võetud alikvoodiga, viiakse pipetiga keeduklaasi. Lahjendatakse veega 100 ml-ni. Lisatakse 10 ml KOH/KCN lahust (4.8) ja indikaatorit (4.4 või 4.5). Segatakse õrnalt ja tiitritakse EDTA lahusega (9.2, 9.3 ja 9.4). Tähistagu "a" 0,05-molaarse EDTA lahuse milliliitrite arvu.

7.5. Tiitrimiseks proovina võetavad alikvoodid

Väetiseliik	Iga tiitrimise jaoks proovina võetav alikvoot (ml)	Ühes alikvoodis sisalduva proovi kogus (g)
Kaltsiummagneesiumnitraat	20	0,200
Magneesiumammoonium-sulfaatnitraat	50	0,500
Looduslikud kaaliumsoolad	25	0,250
Kaaliummagneesiumkloriid	25	0,250
Kaaliummagneesiumsulfaat	25	0,250

Märkus

- Kõigi nende väetiste puhul on proovi mass 5 g ja analüüsitava lahuse üldmaht 500 ml.
- Tiitrimisel erikroommust T juuresolekul ei tohi EDTA tiitrimislahuse kogus olla oluliselt suurem kui 25 ml; vastasel korral tuleb alikvoodi mahtu vähendada.

Viimase suurendamine on siiski võimalik.

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

$$\text{MgO \% väetises} = \frac{(b - a) \times T}{M}$$

või

$$\text{Mg \% väetises} = \frac{(b - a) \times T'}{M},$$

kus:

T = EDTA lahuse kontsentratsioon;

T' = EDTA lahuse kontsentratsioon.

Kui see kontsentratsioon on täpselt 0,05 M, siis T vastab 0,2016 grammile MgO-le ja T' vastab 0,1216 grammile Mg-le.

M = proovina võetud alikvoodis sisalduva proovi mass grammides (7.5).

9. MÄRKUSED
- 9.1. EDTA ja metalli stõhhiomeetriline suhe kompleksomeetriselises analüüsis on alati 1 : 1, olenemata metalli valentsist, kuigi EDTA on neljavalentne. Seepärast on EDTA tiitrimislahus ja standardlahused mitte normaalsed, vaid molaarsed.
- 9.2. Kompleksomeetriselised indikaatorid on õhu toime suhtes sageli tundlikud ja lahused võivad tiitrimise jooksul kahvatuks muutuda. Sel juhul tuleb lisada üks või kaks tilka indikaatorit. Seda mõju täheldatakse eriookroomusta ja kaltsoonsüsihappe kasutamisel.
- 9.3. Metall ja indikaatori kompleksid on mõnikord suhteliselt stabiilsed ning värvuse muutumine võib aega võtta.
- Seepärast tuleb EDTA viimased tilgad lisada aeglaselt ning tuleb veenduda, et värvuse muutumise hetk ei ole möödunud, lisades ühe tilga 0,05-molaarset magneesiumilahust (4.1) või kaltsiumilahust (4.3).
- See kehtib eriti eriookroomi-magneesiumi kompleksi puhul.
- 9.4. Indikaatori värvuse muutumist tuleb jälgida mitte ülalt, vaid horisontaalselt läbi lahuse, ning keeduklaas peab paiknema valgel taustal hästivalgustatud kohas.
- Värvuse muutumist võib hõlpsalt jälgida ka nii, et keeduklaas asetatakse (25-vatise pirniga varustatud) altvalgustusega mattklaasist alusele.
- 9.5. See analüüs nõuab keemikult teatavaid kogemusi. Muuhulgas peaks ta hoolega jälgima värvuse muutumisi standardlahuste (4.1 ja 4.3) kasutamisel.
- Määramisi on soovitatav lasta alati teostada samal keemikul.
- 9.6. Standardlahuste (4.1, 4.2 ja 4.3) ekvivalentsuse kontrollimist võib hõlbustada garanteeritud kontsentratsiooniga EDTA lahuse (näiteks Titrisoli või Normexi) kasutamine.

Meetod 6

KLOOR

Meetod 6.1

KLORIIDIDE MÄÄRAMINE ORGAANILISE AINESE PUUDUMISEL

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse kloriidide määramise kord orgaanilise ainese puudumisel.

2. KASUTUSVALDKOND

Kõik orgaanilist ainest mittesisaldavad väetised.

3. PÕHIMÕTE
- Vees lahustatud kloriidid sadestatakse happelises keskkonnas hõbenitraadi standardlahuse liiaga. Liiga tiitritakse ammooniumtiotsüanaadi lahusega ammooniumraudsulfaadi juuresolekul (Volhardi meetod).
4. REAKTIIVID
- Kloriidivaba destilleeritud või demineraliseeritud vesi.
- 4.1. Nitrobenseen või dietüüleeter.
- 4.2. 10 N lämmastikhape.
- 4.3. Indikaatorlahus.
- 40 g ammooniumraudsulfaati $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse vees ja ruumala viiakse ühe liitrini.
- 4.4. Hõbenitraadi 0,1 N standardlahus.
- 4.5. Ammooniumtiotsüanaadi 0,1 N standardlahus.
- Valmistamine.
- Kuna see sool on hügrokoopne ja selle kuivatamisega kaasneb lagundamise oht, on soovitatav kaaluda välja ligikaudu 9 g soola, lahustada see vees ja viia ruumala ühe liitrini. Kontsentratsiooni 0,1 N saavutamiseks tiitritakse lahust 0,1 N AgNO_3 -ga.
5. SEADMED
- 5.1. Pöördloksuti (35–40 pööret minutis).
- 5.2. Büretid.
- 5.3. 500 ml mõõtekolb.
- 5.4. 250 ml kooniline (Erlenmeyeri) kolb.
6. PROOVI ETTEVALMISTAMINE
- Vt meetod 1.
7. ANALÜÜSI KÄIK
- 7.1. **Proov ja lahuse valmistamine**
- 0,001 g täpsusega kaalutud 5 g proovi asetatakse 500 ml mõõtekolbi ja lisatakse 450 ml vett. Segatakse pool tundi loksutil (5.1); ruumala viiakse destilleeritud veega 500 ml-ni; segatakse ja filtreeritakse keeduklaasi.
- 7.2. **Määramine**
- Võetakse filtraadi alikvoot, mis sisaldab maksimaalselt 0,150 g kloriidi. Näiteks 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) või 100 ml (1 g). Kui võetud proovi maht on väiksem kui 50 ml, tuleb viia lahuse ruumala destilleeritud veega 50 ml-ni.

Lisatakse 5 ml 10 N lämmastikhapet (4.2), 20 ml indikaatorlahust (4.3) ja kaks tilka ammooniumtiotsüanaadi standardlahust (viimatinimetatud reaktiivi proov võetakse sel eesmärgil nullnivoole reguleeritud büretiga).

Seejärel lisatakse büretiga hõbenitraadi standardlahust (4.4), kuni saavutatakse 2–5 milliliitrine liig. Lisatakse 5 ml nitrobenseeni või 5 ml dietüületrit (4.1) ja loksutatakse hästi sademe aglomeerimiseks. Hõbenitraadi liiga tiitritakse 0,1 N ammooniumtiotsüanaadiga (4.5), kuni täheldatakse punakaspruuni värvuse teket, mis jääb püsima ka siis, kui kolbi kergelt loksutatakse.

Märkus

Nitrobenseen või dietüüleeter (eelkõige aga nitrobenseen) takistab hõbekloriidil tiotsüanaatioonidega reageerimast. Sel põhjusel täheldatakse värvuse selget muutumist.

7.3. Pimekatse

Pimekatse teostatakse samadel tingimustel ja seda võetakse arvesse lõpptulemuse arvutamisel.

7.4. Kontrollkatse

Enne määramiste teostamist kontrollitakse meetodi täpsust, kasutades selleks otstarbeks värskest valmistatud kaaliumkloriidi lahuse alikvooti, mis sisaldab teadaoleva koguse kloriidi suurusjärgus 100 mg.

8. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Analüüsi tulemus väljendatakse kloriidi protsentuaalse sisaldusena analüüsimiseks saabunud proovis.

Kloriidi (Cl) protsentuaalne sisaldus arvutatakse järgmise valemi abil:

$$\text{kloriidi\%} = 0,003546 \times \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M},$$

kus:

V_z = 0,1 N hõbenitraadi milliliitrite arv;

V_{cz} = pimekatses kasutatud 0,1 N hõbenitraadi milliliitrite arv;

V_a = 0,1 N ammooniumtiotsüanaadi milliliitrite arv;

V_{ca} = pimekatses kasutatud 0,1 N ammooniumtiotsüanaadi milliliitrite arv;

M = võetud proovi mass grammides (7.2).

Meetodid 7

JAHVATAMISE PEENUS

Meetod 7.1

JAHVATAMISE PEENUSE MÄÄRAMINE (KUIVMEETOD)

1. RAKENDUSALA

Käesolevas dokumendis määratletakse jahvatamise peenuse määramise kord kuivmeetodil.

2. KASUTUSVALDKOND

Kõik EMÜ nõuetele vastavad väetised, millele esitatavad nõuded jahvatamise peenuse osas eeldavad 0,63 mm ja 0,160 mm sõelade kasutamist.

3. PÕHIMÕTE

Sõela mehaanilise raputamise teel määratakse need toote kogused, mille puhul graanuli suurus on suurem kui 0,63 mm, ja need kogused, mille puhul graanuli suurus jääb vahemikku 0,16–0,63 mm, ning arvutatakse jahvatamise peenuse määr protsentides.

4. SEADMED

4.1. Mehaaniline sõelavõnguti.

4.2. Vastavalt 0,16 mm ja 0,63 mm suuruste avadega standardmõõdmetega sõelad (läbimõõduga 20 cm ja kõrgusega 5 cm).

5. ANALÜÜSI KÄIK

50 g ainet kaalutakse 0,05 g täpsusega. Kaks sõela ja kogumisanum ühendatakse võngutiga (4.1), asetades suuremate avadega sõela ülespoole. Analüüsiv proov asetatakse ülemisele sõelale. Sõelutakse 10 minutit ja eemaldatakse põhjale kogunenud osa. Seade käivitatakse uuesti ning ühe minuti pärast kontrollitakse, et põhjale kogunenud proovi kogus ei oleks suurem kui 250 mg. Protsessi korratakse (iga kord kestusega üks minut), kuni kogunenud proovi kogus on väiksem kui 250 mg. Kummalegi sõelale jäänud jääkmaterjal kaalutakse eraldi.

6. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

0,63 mm suuruste avadega sõelale jäänud jäägile vastav proovi peenuse% = $(50 - M_1) \times 2$;

0,16 mm suuruste avadega sõelale jäänud jäägile vastav proovi peenuse% = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$,

kus:

M_1 = 0,63 mm suuruste avadega sõelale jäänud jäägi mass grammides;

M_2 = 0,16 mm suuruste avadega sõelale jäänud jäägi mass grammides

(0,63 mm suuruste avadega sõelale jäänud osa on juba välja arvatud).

Nende arvutuste tulemused ümardatakse lähima suurema ühikuni.

Meetod 7.2

PEHMETE LOODUSLIKE FOSFAATIDE JAHVATAMISE PEENUSE MÄÄRAMINE

1. RAKENDUSALA

Seda meetodit kasutatakse pehmete looduslike fosfaatide jahvatamise peenuse määramiseks.

2. KASUTUSVALDKOND

Pehmed looduslikud fosfaadid.

3. PÕHIMÕTE

Väikeste mõõtmetega osakestest koosnevate proovide puhul võib aset leida aglomeratsioon, mis muudab kuivsoelumise keeruliseks. Sel põhjusel kasutatakse tavaliselt märgsoelumist.

4. REAKTIIVID

1 % naatriumheksametafosfaadi lahus.

5. SEADMED

5.1. Vastavalt 0,063 mm ja 0,125 mm suuruste avadega standardmõõtmetega sõelad (läbimõõduga 20 cm ja kõrgusega 5 cm); kogumisanumad.

5.2. Statiivile paigaldatud klaaslehter läbimõõduga 20 cm.

5.3. 250 ml keeduklaasid.

5.4. Kuivatuskapp.

6. ANALÜÜSIMEETOD

6.1. **Proovivõtmine**

50 g ainet kaalutakse 0,05 g täpsusega. Sõela pestakse mõlemalt küljelt veega ja 0,125 mm avadega sõel asetatakse 0,063 mm avadega sõela kohale.

6.2. **Analüüsi käik**

Analüüsitav proov asetatakse ülemisele sõelale. Sõelutakse väikese külma vee joa all (võib kasutada kraanivett), kuni sõela läbiv vesi on praktiliselt selge. Tuleb hoolitseda selle eest, et veevool oleks selline, et alumine sõel ei täituks kordagi veega.

Kui ülemisel sõelal oleva jäägi kogus näib püsivat enam-vähem muutumatuna, eemaldatakse see sõel ja asetatakse ajutiselt kogumisanuma peale.

Märksõelumist läbi alumise sõela jätkatakse veel mõne minuti vältel, kuni sõela läbiv vesi on peaaegu selge.

0,125 mm sõel asetatakse uuesti 0,063 mm sõela kohale. Võimalik sade kogumisanumas viiakse ülemisele sõelale ja sõelumist alustatakse uuesti väikese veejoo all, kuni vesi muutub uuesti peaaegu selgeks.

Kõik jäägid viiakse lehtri kaudu kvantitatiivselt erinevatesse keeduklaasidesse ning heljundatakse, täites keeduklaasid veega. Jätakse umbes üheks minutiks seisma ja dekanteeritakse nii palju vett kui võimalik.

Keeduklaasid asetatakse kaheks tunniks temperatuurile 150 °C reguleeritud kuivatuskappi.

Lastakse jahtuda, jäägid eraldatakse pintslil abil ja kaalutakse.

7. TULEMUSE VÄLJENDAMINE

Arvutuste tulemused ümardatakse lähima suurema ühikuni.

0,125 mm suuruste avadega sõelale jäänud jäägile vastav proovi peenuse% = $(50 - M_1) \times 2$;

0,063 mm suuruste avadega sõelale jäänud jäägile vastav proovi peenuse% = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$,

kus:

M_1 = 0,125 mm suuruste avadega sõelale jäänud jäägi mass grammides;

M_2 = 0,063 mm suuruste avadega sõelale jäänud jäägi mass grammides.

8. MÄRKUSED

Kui pärast sõelumist täheldatakse klompide esinemist, tuleb teostada uus analüüs järgmisel viisil.

50 g proovi kallatakse pidevalt segades aeglaselt üheliitrisesse kolbi, mis sisaldab 500 ml naatriumheksa-metafosfaadi lahust. Kolb suletakse ja lahust loksutatakse klompide lagundamiseks energiliselt. Kogu suspensioon viiakse ülemisele sõelale ja kolbi pestakse põhjalikult. Analüüsi jätkatakse punktis 6.2 kirjeldatud viisil.
