31977L0535

1977 8 22 *EUROPOS BENDRIJŲ OFICIALUSIS LEIDINYS* L 213/1

KOMISIJOS DIREKTYVA

1977 m. birželio 22 d.

dėl valstybių narių įstatymų, reglamentuojančių trąšų mėginių ėmimo ir analizės metodus, suderinimo

(77/535/EEB)

EUROPOS BENDRIJŲ KOMISIJA,

atsižvelgdama į Europos ekonominės bendrijos steigimo sutartį,

atsižvelgdama į 1975 m. gruodžio 18 d. Tarybos direktyvą 76/116/EEB dėl valstybių narių įstatymų, reglamentuojančių trąšas, suderinimo ([1]), ypač į jos 9 straipsnio 2 dalį,

kadangi ši direktyva numato EEB trąšų oficialią kontrolę, kad būtų galima patikrinti, kaip laikomasi Bendrijos dėl trąšų kokybės ir sudėties nuostatų;

kadangi šia direktyva numatytos priemonės atitinka Direktyvų dėl techninių kliūčių panaikinimo trąšų prekybos srityje derinimo su technikos pažanga komiteto nuomonę,

PRIĖMĖ ŠIĄ DIREKTYVĄ:

1 straipsnis

Valstybės narės imasi reikiamų priemonių, kad EEB trąšų oficialiai kontrolei atlikti pagal 1975 m. gruodžio 18 d. Tarybos direktyvos 76/116/EEB 8 straipsnio 1 ir 2 dalis, trąšų mėginiai būtų imami ir analizė atliekama vadovaujantis šios direktyvos priede aprašomais metodais.

2 straipsnis

Valstybės narės priima įstatymus ir kitus teisės aktus, kurie, įsigalioję ne vėliau kaip iki 1977 m. gruodžio 19 d., įgyvendina šią direktyvą. Apie tai jos nedelsdamos praneša Komisijai.

Valstybės narės užtikrina, kad Komisijai būtų pateikti šios direktyvos taikymo srityje priimtų nacionalinės teisės aktų nuostatų tekstai.

3 straipsnis

Ši direktyva skirta valstybėms narėms.

Priimta Briuselyje, 1977 m. birželio 22 d.

Komisijos vardu
Étienne DAVIGNON
Komisijos narė

([1]) OL L 24, 1976 1 30, p. 21.

I PRIEDAS

TRĄŠŲ KONTROLEI TAIKOMAS MĖGINIŲ ĖMIMO METODAS

ĮVADAS

Tikslus mėginių ėmimas yra sudėtinga procedūra, reikalaujanti atidumo. Todėl negalima primygtinai akcentuoti, kad oficialiam trąšų tyrimui būtų imamas tik būdingas mėginys.

Taikydami toliau aprašytus metodus, mėginius turi imti įgudę specialistai, turintys patyrimo imant mėginius įprastu būdu.

1. TIKSLAS IR APIMTIS

Mėginiai oficialiai trąšų kokybės ir sudėties kontrolei imami taikant toliau aprašomus metodus. Taip gauti mėginiai gali būti laikomi tiriamaisiais mėginiais.

2. MĖGINIUS IMANTYS įgalioti SPECIALISTAI

Mėginius ima valstybių narių įgalioti specialistai.

3. SĄVOKOS

Tiriamasis mėginys: vienetą sudarantis ir tariamai vienodus požymius turintis produkto kiekis.

Dalinis mėginys: paimta tam tikra tiriamojo mėginio dalis.

Bendrasis mėginys: dalinių mėginių, paimtų iš to paties tiriamojo mėginio, visuma.

Mažasis mėginys: būdinga bendrojo mėginio dalis, gauta jį redukuojant.

Galutinis mėginys: būdinga mažojo mėginio dalis.

4. ĮRENGINIAI

4.1. Mėginių ėmimo įrenginys (ėmiklis) turi būti pagamintas iš medžiagų, kurios negalėtų keisti būdingų tiriamojo produkto savybių. Šis įrenginys gali būti oficialiai patvirtintas valstybių narių.

4.2. **Ėmikliai, kuriais rekomenduojama imti kietų trąšų mėginius**

4.2.1. *Mėginių ėmimas rankiniu būdu*

4.2.1.1. Plokščias kastuvėlis vertikaliais kraštais.

4.2.1.2. Mėginių ėmiklis su ilga įpjova arba pertvaromis. Mėginių ėmiklio matmenys turi atitikti tiriamojo mėginio pakuotės matmenis (indo gylis, maišo talpa, kt.) ir trąšų dalelių dydį.

4.2.2. *Mėginių ėmimas mechaniniu būdu*

Mėginiams iš trąšų srauto imti gali būti naudojamas patvirtintas mechaninis ėmiklis.

4.2.3. *Skirstytuvas*

Įrenginys, padalijantis mėginį į lygias dalis, – gali būti naudojamas daliniams mėginiams imti ir mažiems bei galutiniams mėginiams paruošti.

5. KIEKYBINIAI REIKALAVIMAI

5.1. **Tiriamasis mėginys**

Tiriamasis mėginys turi būti tokio dydžio, kad būtų galima ištirti visas jo sudedamąsias dalis.

5.2. **Daliniai mėginiai**

5.2.1.	*Palaidos trąšos*	*Mažiausias dalinių mėginių skaičius*
5.2.1.1.	Tiriamieji mėginiai, sveriantys ne daugiau kaip 2,5 tonos:	7.
5.2.1.2.	Tiriamieji mėginiai, sveriantys daugiau kaip 2,5 tonos, bet mažiau kaip 80 tonų:	$\sqrt{\text{skaičius, gautas ištraukus šaknį iš tiriamąjį mėginį sudarančių tonų skaičiaus, padauginto iš 20 (1).}}$
5.2.1.3.	Tiriamieji mėginiai, sveriantys daugiau kaip 80 tonų:	40.
5.2.2.	*Supakuotos trąšos*	*Mažiausias pakuočių, iš kurių reikia imti mėginius, skaičius* (2)
5.2.2.1.	**Pakuotės, kurių turinio masė didesnė nei 1 kg**	
5.2.2.1.1.	Tiriamieji mėginiai, kuriuos sudaro mažiau kaip penkios pakuotės:	visos pakuotės.
5.2.2.1.2.	Tiriamieji mėginiai, sudaryti iš 5–16 pakuočių:	4.
5.2.2.1.3.	Tiriamieji mėginiai, sudaryti iš 17–400 pakuočių:	$\sqrt{\text{skaičius, gautas ištraukus šaknį iš tiriamąjį mėginį sudarančių pakuočių skaičiaus (1).}}$
5.2.2.1.4.	Tiriamieji mėginiai, sudaryti iš daugiau kaip 400 pakuočių:	20.
5.2.2.2.	**Pakuotės, kurių turinio masė mažesnė nei 1 kg:**	4.

5.3. **Bendrasis mėginys**

Tiriamajam mėginiui paimamas vienas bendrasis mėginys. Bendra dalinių mėginių, sudarančių bendrąjį mėginį, masė turi būti ne mažesnė kaip:

5.3.1.	*Nepakuotos trąšos:*	4 kg.
5.3.2.	*Supakuotos trąšos*	
5.3.2.1.	Pakuotės, kurių masė didesnė nei 1 kg:	4 kg.
5.3.2.2.	Pakuotės, kurių masė ne didesnė nei 1 kg:	keturių pradinių pakuočių masė.

5.4. **Galutiniai mėginiai**

Galutinis mėginys gali būti gaunamas redukuojant bendrąjį mėginį. Būtina atlikti bent vieno galutinio mėginio analizę. Analizuojamasis mėginys turi sverti ne mažiau kaip 500 g.

(1) Kai gautas skaičius yra trupmena, ji turėtų būti suapvalinta iki artimiausio sveiko skaičiaus.
(2) Talpų, kurių turinio masė neviršija 1 kg, inkrementiniais mėginiais laikomas vienos pradinės talpos turinys.

6. MĖGINIŲ ĖMIMAS, PARUOŠIMAS IR PAKAVIMAS

6.1. **Bendroji dalis**

Mėginiai turi būti imami ir paruošiami kuo sparčiau, kad nepakistų būdingosios trąšų savybės. Įrenginiai ir indai, skirti mėginiams imti ir laikyti, bei jų paviršiai turi būti švarūs ir sausi.

6.2. **Daliniai mėginiai**

Daliniai mėginiai turi būti imami iš atsitiktinės tiriamojo mėginio dalies ir turi būti maždaug vienodo dydžio.

6.2.1. *Palaidosios trąšos*

Tiriamasis mėginys yra tariamai padalijamas į kelias apytiksliai lygias dalis. Iš akies parenkama tiek dalių, kad jų skaičius atitiktų 5.2 punkte nustatytų dalinių mėginių skaičių, ir iš kiekvienos dalies paimamas bent vienas mėginys. Jei tiriant biriąsias trąšas neįmanoma laikytis 5.1 punkto reikalavimų, mėginys turėtų būti imamas tada, kai mėginio tiriamoji dalis yra pakraunama arba iškraunama. Šiuo atveju mėginiai imami iš atsitiktinai parinktų anksčiau nurodytų įsivaizduojamų dalių, kai jos yra pakraunamos.

6.2.2. *Supakuotos trąšos*

Atrinkus mėginių ėmimui reikalingų pakuočių skaičių, kaip nurodyta 5.2 punkte, iš kiekvienos pakuotės paimama dalis jos turinio. Jei reikia, mėginiai imami ištuštinus pakuotes po vieną.

6.3. **Bendrojo mėginio paruošimas**

Bendrasis mėginys gaunamas sumaišius dalinius mėginius.

6.4. **Galutinio mėginio paruošimas**

Bendrojo mėginio turinys rūpestingai sumaišomas ([1]).

Jei reikia, bendrojo mėginio masė sumažinama bent iki 2 kg (mažasis mėginys) naudojant mechaninį skirstytuvą arba ketvirčiavimo būdu.

Tada paruošiami bent trys maždaug vienodo dydžio ir 5.4 punkto kiekybės reikalavimus atitinkantys galutiniai mėginiai. Kiekvienas mėginys įdedamas į tam tikrą hermetišką indą. Imamasi visų atsargumo priemonių, kad nepasikeistų mėginio būdingos savybės.

7. GALUTINIŲ MĖGINIŲ PAKAVIMAS

Galutinių mėginių indai arba pakuotės pažymimi etiketėmis ir užplombuojami (plomba turi apimti visą etiketę) taip, kad jų negalima būtų atidaryti nepažeidus plombos.

8. MĖGINIO APRAŠAS

Kiekvieno mėginio aprašas turi būti saugomas, kad kiekvienas tirtas mėginys galėtų būti tiksliai identifikuotas.

9. MĖGINIŲ IŠSIUNTIMAS

Bent vienas kiekvienos tiriamojo mėginio galutinis mėginys ir analizei ar bandymams būtina informacija nedelsiant turi būti nusiųsti paskirtajai bandymų laboratorijai.

([1]) Mėginių gabalai susmulkinami (jei reikia, atskiriami ir susmulkinus vėl suberiami į mėginį).

II PRIEDAS

TRĄŠŲ ANALIZĖS METODAI

Rodyklė

BENDROS PASTABOS		57
1.	MĖGINIO PARUOŠIMAS ANALIZEI	57
2.	AZOTAS	59
2.1.	Amoniakinio azoto nustatymas	59
2.2.	Nitratinio ir amoniakinio azoto nustatymas	69
2.2.1.	Ulsch metodu	69
2.2.2.	Arnd metodu	71
2.2.3.	Devarda metodu	73
2.3.	Bendrojo azoto nustatymas	78
2.3.1.	Bendrojo azoto kiekio nitratų neturinčiame kalcio cianamide nustatymas	78
2.3.2.	Bendrojo azoto kiekio nitratų turinčiame kalcio cianamide nustatymas	80
2.3.3.	Bendrojo azoto kiekio nustatymas karbamide	83
2.4.	Cianamidinio azoto nustatymas	85
2.5.	Spektrofotometrinis biureto nustatymas karbamide	88
2.6.	Įvairių formų azoto nustatymas tiriamajame trąšų mėginyje	91
2.6.1.	Nitratinio, amoniakinio, karbamidinio ir cianamidinio azoto nustatymas tiriamajame trąšų mėginyje	91
2.6.2.	Azoto nustatymas trąšose, turinčiose tik nitratinį, amoniakinį ir karbamidinį azotą	105
3.	FOSFORAS	112
3.1.	Ekstrahavimo metodai	112
3.1.1.	Mineralinėse rūgštyse tirpaus fosforo ekstrahavimas	112
3.1.2.	2 % skruzdžių rūgštyje tirpaus fosforo ekstrahavimas	113
3.1.3.	2 % citrinų rūgštyje tirpaus fosforo ekstrahavimas	114
3.1.4.	Neutraliame amonio citrate tirpaus fosforo ekstrahavimas	115
3.1.5.	Ekstrahavimas šarminiu amonio citratu	118
3.1.5.1.	65 °C temperatūroje Petermann metodu	118
3.1.5.2.	Petermann metodu kambario temperatūroje	120
3.1.5.3.	Joulie metodu	121
3.1.6.	Vandenyje tirpaus fosforo ekstrahavimas	123
3.2.	Ekstrahuoto fosforo nustatymas	124
4.	KALIS	127
4.1.	Vandenyje tirpaus kalio kiekio nustatymas	127

5.	MAGNIS	131
5.1.	Vandenyje tirpaus magnio nustatymas	131
6.	CHLORAS	135
6.1.	Chloridų nustatymas, kai nėra organinių medžiagų	135
7.	SUTRYNIMO SMULKUMAS	138
7.1.	Sutrynimo smulkumo nustatymas (sausuoju būdu)	138
7.2.	Minkštųjų (kalkinių) gamtinių fosfatų sutrynimo smulkumo nustatymas	139

BENDROSIOS PASTABOS

Laboratorinė įranga

Aprašant metodus bendra laboratorinė įranga nėra tiksliai apibrėžiama, išskyrus tai, kad nurodomi kolbų ir pipečių dydžiai. Įrenginiai turi būti idealiai švarūs, ypač jeigu jie naudojami labai mažiems medžiagų kiekiams nustatyti.

Tikrinamieji bandymai

Prieš atliekant analizę būtina patikrinti įrenginių kokybę ir analizės tikslumą, prireikus naudojant žinomos sudėties cheminius junginius (pvz., amonio sulfatą, kalio dihidrofosfatą, kt.). Nepaisant to, jei nėra griežtai laikomasi analizės vykdymo procedūros, cheminė trąšų sudėtis gali būti nustatyta klaidingai. Kita vertus, kai kurie gauti rezultatai būna empiriški ir būdingi kompleksinės cheminė sudėties produktams. Rekomenduojama, jei įmanoma, laboratorijose naudoti tiksliai apibrėžtos sudėties standartinius etaloninius trąšų pavyzdžius.

1 metodas

MĖGINIO PARUOŠIMAS ANALIZEI

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina mėginio, paimto iš galutinio mėginio, paruošimo analizei procedūrą.

2. METODO ESMĖ

Laboratorijoje paimto galutinio mėginio paruošimas apima kelias įprastines procedūras – sijojimą, smulkinimą trinant, maišymą, kurios atliekamos taip, kad:

— mažiausias pasvertas analizei reikalingas medžiagos kiekis reprezentuotų visą laboratorinį mėginį,

— ruošiant galutinį mėginį, jis negali būti smulkinamas tiek, kad žymiai pasikeistų trąšų tirpumas įvairiuose ekstrahavimo reagentuose.

3. ĮRENGINIAI

Mėginio skirstytuvas (nebūtinai).

Sietai su 0,2 ir 0,5 mm dydžio akutėmis.

250 ml kolbos su kamščiais.

Porcelianinis grūstuvas ir grūstuvė arba smulkintuvas.

4. APDOROJIMO BŪDO PASIRINKIMAS

Įžanginė pastaba

Jei produkto savybės leidžia, reikia palikti tik būdingą galutinio mėginio dalį.

4.1. **Galutiniai mėginiai, kurių nereikia smulkinti**

Kalcio dinitratas, kalcio magnio nitratas, natrio nitratas, Čilės salietra, kalcio cianamidas, azotinis kalcio cianamidas, amonio sulfatas, daugiau kaip 30 % azoto turintys amonio nitratai, karbamidas, tomamilčiai, iš dalies tirpiu paverstas gamtinis fosfatas, nusodintas dihidratuotas kalcio fosfatas, termofosfatai, aliuminio kalcio fosfatas, susmulkintos minkštosios (kalkinės) fosfatinės uolienos.

4.2. **Galutiniai mėginiai, kurie turi būti padalyti ir dalis jų susmulkinta**

Tai produktai, kurių vienos savybės nustatomos jų nesmulkinant (pavyzdžiui, jų smulkumas), o kitos – susmulkinus. Tai visos kompleksinės trąšos, kuriose yra tokių sudėtinių fosfatinių dalių: tomamilčių, aliuminio kalcio fosfato, termofosfatų, susmulkintos minkštosios (kalkinės) fosfatinės uolienos ir iš dalies tirpiu paversto gamtinio fosfato. Tuo tikslu naudojant mėginio skirstytuvą arba ketvirčiavimo būdu reikia padalyti galutinį mėginį į dvi kuo lygesnes dalis.

4.3. **Galutiniai mėginiai, kurie tiriami juos susmulkinus**

Reikia susmulkinti tik reprezentuojančią galutinio mėginio dalį. Tai taikoma visoms kitoms sąraše pateikiamoms trąšoms, kurios neišvardytos 4.1 ir 4.2 punktuose.

5. PROCEDŪRA

Šio metodo 4.2, 4.3 punktuose nurodyto galutinio mėginio dalis greitai persijojama per sietą su 0,5 mm dydžio akutėmis. Ant sieto likusios nuosėdos susmulkinamos stambiais gabalais, kad būtų gautas kuo mažiau smulkių dalelių turintis produktas, ir persijojamos. Smulkinant trinama taip, kad medžiaga labai neįšiltų. Procedūra kartojama tol, kol siete nelieka nuosėdų, ji turi būti atliekama kuo greičiau, kad neišsiskirtų tam tikros sudėtinės dalys (vandens, amoniako) arba kad jos nebūtų prarandamos. Visas susmulkintas ir persijotas mėginys suberiamas į švarią kolbą su kamščiu.

Prieš sveriant analizei skirtą dalį, visas mėginys turi būti labai gerai sumaišomas.

6. SPECIALŪS ATVEJAI

a) **Trąšos, kuriose yra kelių rūšių kristalų**

Tokiu atveju dažnai vyksta medžiagų išsiskirstymas. Todėl būtina mėginį susmulkinti ir persijoti per sietą su 0,200 mm dydžio akutėmis. Pvz., amonio fosfato ir kalio nitrato mišiniai. Naudojant minėtus produktus rekomenduojama susmulkinti visą galutinį mėginį.

b) **Sunkiai sutrinamos nuosėdos, kuriose nėra trąšių medžiagų**

Šias nuosėdas reikia pasverti ir atsižvelgti į jų masę apskaičiuojant galutinį rezultatą.

c) **Produktai, kurie šildomi skyla**

Smulkinant turi būti trinama taip, kad produktas neįšiltų. Šiuo atveju geriau trinti grūstuvu. Pvz., kompleksinės trąšos, kuriose yra kalcio cianamido ir karbamido.

d) **Per daug drėgni arba trinant pasta virstantys produktai**

Siekiant gauti vienalytį produktą, kai tiriami tokie produktai, reikia parinkti tokį sietą, kurio mažiausios akutės būtų tokio dydžio, kokio gaunami gabalėliai trinant ranka arba su grūstuvu. Tai galėtų būti taikoma mišiniams, kurių tam tikros sudėtinės dalys turi kristalizacinio vandens.

2 metodas

AZOTAS

2.1 metodas

AMONIAKINIO AZOTO NUSTATYMAS

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina amoniakinio azoto nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis dokumentas taikomas visoms azoto trąšoms, įskaitant ir kompleksines trąšas, kuriose azotas randamas tik amonio druskose arba amonio druskų ir nitratų mišiniuose.

Metodas netaikomas trąšoms, kuriose yra karbamido, cianamido arba kitų organinių azoto junginių.

3. METODO ESMĖ

Amoniakas pakeičiamas natrio hidroksido pertekliumi; distiliuojamas. Nustatoma amoniako išeiga nustatytame standartinio sieros rūgšties tirpalo tūryje ir rūgšties perteklius titruojamas standartiniu natrio arba kalio hidroksido tirpalu.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo be anglies dioksido ir bet kurių azoto junginių.

4.1. Skiestoji druskos rūgštis: viena dalis HCl (d = 1,18) ir viena dalis vandens.

4.2. Sieros rūgštis: 0,1 N

4.3. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,1 N

} a variantui.

4.4. Sieros rūgštis: 0,2 N

4.5. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,2 N

} b variantui (žr. 2 pastabą).

4.6. Sieros rūgštis: 0,5 N

4.7. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,5 N

} c variantui (žr. 2 pastabą).

4.8. Natrio hidroksido tirpalas, apytiksliai 30 % NaOH (d = 1,33), be amoniako.

4.9. Indikatoriniai tirpalai

4.9.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml 0,1 N natrio hidroksido tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.9.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas

Ištirpinama 0,1 g metilraudonojo 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml, ir, jei reikia, perfiltruojama. Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoje pirmiau aprašytojo indikatorinio tirpalo.

4.10. Virimą stabilizuojančios pemzos granulės, plautos druskos rūgštyje ir iškaitintos.

4.11. Amonio sulfatas, tinkamas analizei.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Distiliavimo įrenginys, susidedantis iš tinkamo tūrio apvaliadugnės kolbos, sujungtos su kondensatoriumi distiliavimo vamzdeliu, turinčiu purslų gaudyklę.

1 pastaba

Šiam tyrimui patvirtinta ir rekomenduojama naudoti įranga pateikiama 1, 2, 3 ir 4 brėžiniuose, parodant visas konstrukcijos dalis.

5.2. 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml ir 200 ml pipetės.

5.3. 500 ml matavimo kolba.

5.4. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys paruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Tirpalo paruošimas**

Atliekamas mėginio tirpumo kambario temperatūros vandenyje ir 2 % santykiu (m/V) tyrimas. Pagal 1 lentelėje pateikiamas nuorodas 0,001 g tikslumu pasveriama 5 g, 7 g arba 10 g paruošto mėginio ir suberiama į 500 ml matavimo kolbą. Priklausomai nuo tirpumo tyrimo rezultato, atliekamos toliau aprašytos procedūros:

a) *Jei produktai vandenyje visiškai tirpstantys*

Į kolbą įpilama tiek vandens, kad mėginys ištirptų. Plakama, kai mėginys visiškai ištirpsta, praskiedžiama iki žymės ir gerai išmaišoma.

b) *Jei produktai vandenyje nevisiškai tirpstantys*

Į kolbą įpilama 50 ml vandens ir 20 ml druskos rūgšties (4.1). Suplakama. Paliekama rimties būsenoje, kol pasibaigs anglies dioksido dujų išsiskyrimas. Įpilama 400 ml vandens ir pusvalandį plakama rotoriniame maišytuve (5.4). Praskiedžiama iki žymės vandeniu, sumaišoma ir filtruojama per sausą filtrą į sausą indą.

7.2. **Tirpalo analizės procedūra**

Pagal pasirinktąjį variantą į kolbą rinktuvą įpilamas 1 lentelėje nurodytas standartinio sieros rūgšties tirpalo kiekis. Įlašinamas tam tikras kiekis pasirinktojo indikatorinio tirpalo (4.9.1 arba 4.9.2) ir, jei reikia, praskiedžiama vandeniu bent iki 50 ml tūrio. Kondensatoriaus prailginimo vamzdelis turi būti pamerktas į tirpalą šiek tiek žemiau tirpalo paviršiaus.

Pagal lentelėje pateikiamą detalų aprašymą alikvotinė skaidraus mėginio tirpalo dalis [1] tikslia pipete supilama į distiliavimo kolbą. Praskiedžiama vandeniu iki 350 ml tūrio ir įmetamos kelios pemzos granules virimui stabilizuoti.

Surenkamas distiliavimo įrenginys ir atsargiai, kad neišgaruotų amoniakas, į distiliavimo kolbą įpilama 10 ml koncentruoto natrio hidroksido tirpalo (4.8) arba 20 ml reagento, jei 20 ml druskos rūgšties (4.1) buvo naudojama mėginio tirpinimui. Kolba pamažu sušildoma, žiūrima, kad neprasidėtų smarkus virimas. Pradėjus virti, distiliuojama 100 ml per 10–15 min. greičiu. Bendras distiliato tūris turėtų būti apie 250 ml [2]. Kai amoniakas nebeišsiskiria, kolba rinktuvas palenkiama taip, kad kondensatoriaus prailginimo vamzdelis būtų virš skysčio paviršiaus.

Prieš pabaigiant distiliavimą tam tikru reagentu patikrinama, ar galutinėse distiliato frakcijose nėra amoniako. Trupučiu vandens praplaunamas kondensatoriaus prailginimo vamzdelis ir rūgšties perteklius titruojamas standartiniu natrio arba kalio hidroksido tirpalu, nurodytu pagal pasirinktą variantą (žr. 2 pastabą).

2 pastaba

Atvirkštiniam titravimui gali būti naudojami standartiniai įvairios koncentracijos tirpalai, tačiau titruojant suvartotų tirpalų tūriai neturėtų viršyti, jei įmanoma, nuo 40 ml iki 45 ml.

7.3. **Tuščiasis bandymas**

Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.4. **Tikrinamasis bandymas**

Prieš atliekant analizę įvykdomas tikrinamasis bandymas, kuriuo patikrinama įrenginio kokybė, veikimas ir metodo taikymo tikslumas, tam naudojant šviežiai paruošto amonio sulfato tirpalo alikvotinę dalį (4.11), kurioje yra pasirinktam variantui nustatytas didžiausias azoto kiekis.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Analizės rezultatas yra amoniakinio azoto kiekis procentais analizei paimtose trąšose.

9. PRIEDAI

Šiam tyrimui patvirtinti ir rekomenduojami naudoti įvairių tipų įrenginiai ir jų konstrukcinės detalės yra parodyti 1, 2, 3 ir 4 brėžiniuose, kaip nurodyta 5.1 punkto PRIETAISAI 1 pastaboje.

---

[1] Pagal 1 lentelę paimto mėginio dalyje esantis amoniakinio azoto kiekis apytiksliai bus:
— 0,05 g pagal a variantą,
— 0,10 g pagal b variantą,
— 0,20 g pagal c variantą.

[2] Kondensatorius turi būti sureguliuotas taip, kad kondensatas tekėtų nenutrūkstama srove. Distiliavimas turi būti baigtas po 30–40 minučių.

1 lentelė

Amoniakinio azoto bei amoniakinio ir nitratinio azoto nustatymas trąšose

Svėrimo, skiedimo ir apskaičiavimo lentelė pagal metodo a, b, ir c variantus

a variantas

Apytikslis didžiausias distiliuojamo azoto kiekis: 50 mg.

Į kolbą rinktuvą pilama 0,1 N sieros rūgšties: 50 ml.

Atvirkštinis titravimas su 0,1 N NaOH arba 0,1 N KOH.

Deklaruotinas azoto kiekis (%)	Mėginio svėrinys (g)	Mėginio tirpalo tūris (ml)	Distiliuojamojo mėginio tirpalo tūris (ml)	Rezultatų išraiška [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

b variantas

Apytikslis didžiausias distiliuojamo azoto kiekis: 100 mg.

Į kolbą rinktuvą pilama 0,2 N sieros rūgšties: 50 ml.

Atvirkštinis titravimas su 0,2 N NaOH arba 0,2 N KOH.

Deklaruotinas azoto kiekis (%)	Mėginio svėrinys (g)	Mėginio tirpalo tūris (ml)	Distiliuojamojo mėginio tirpalo tūris (ml)	Rezultatų išraiška[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

c variantas

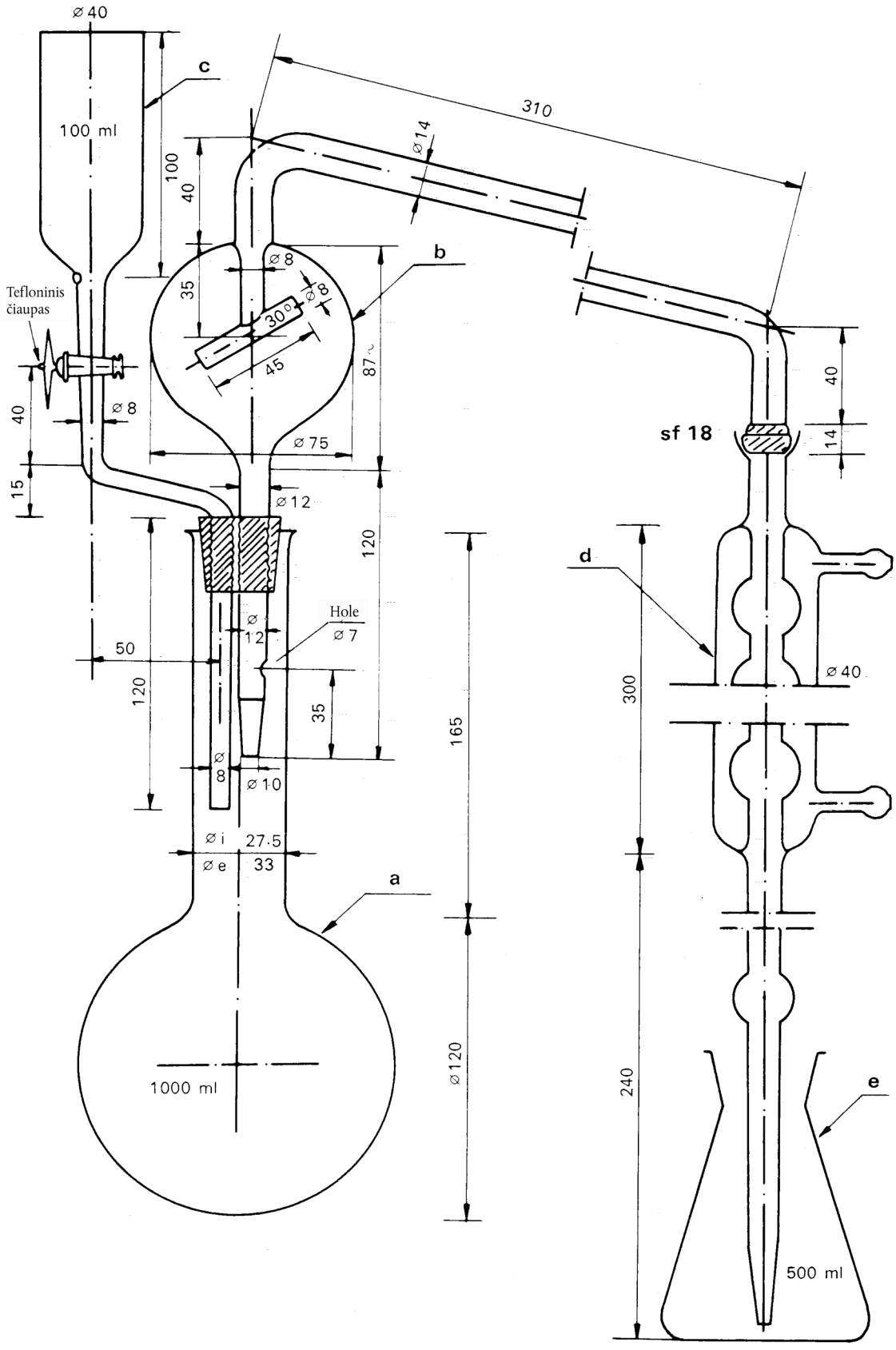
Apytikslis didžiausias distiliuojamo azoto kiekis: 200 mg.

Į kolbą rinktuvą pilama 0,5 N sieros rūgšties: 35 ml.

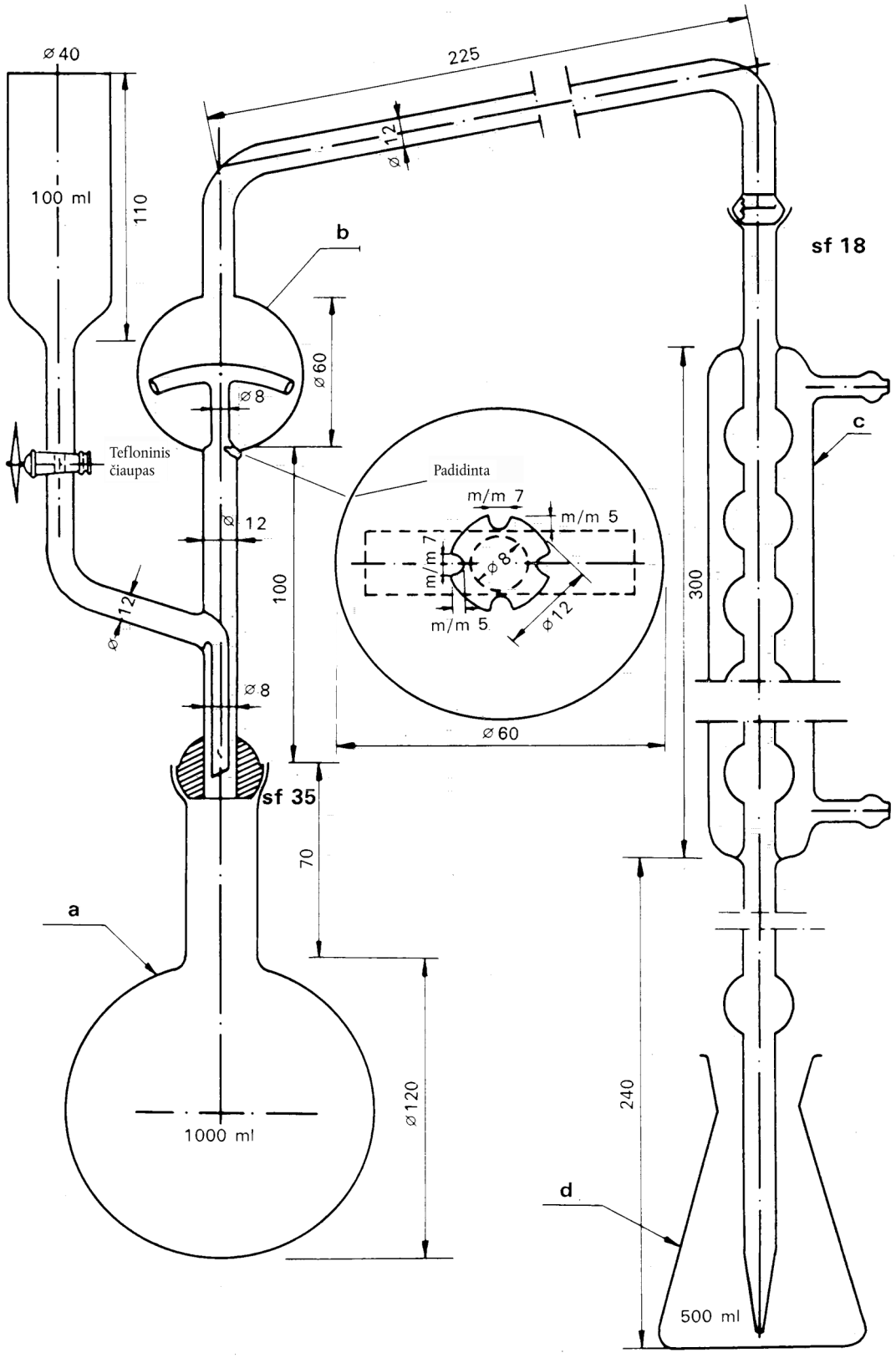
Atvirkštinis titravimas su 0,5 N NaOH arba 0,5 N KOH.

Deklaruotinas azoto kiekis (%)	Mėginio svėrinys (g)	Mėginio tirpalo tūris (ml)	Distiliuojamojo mėginio tirpalo tūris (ml)	Rezultatų išraiška[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

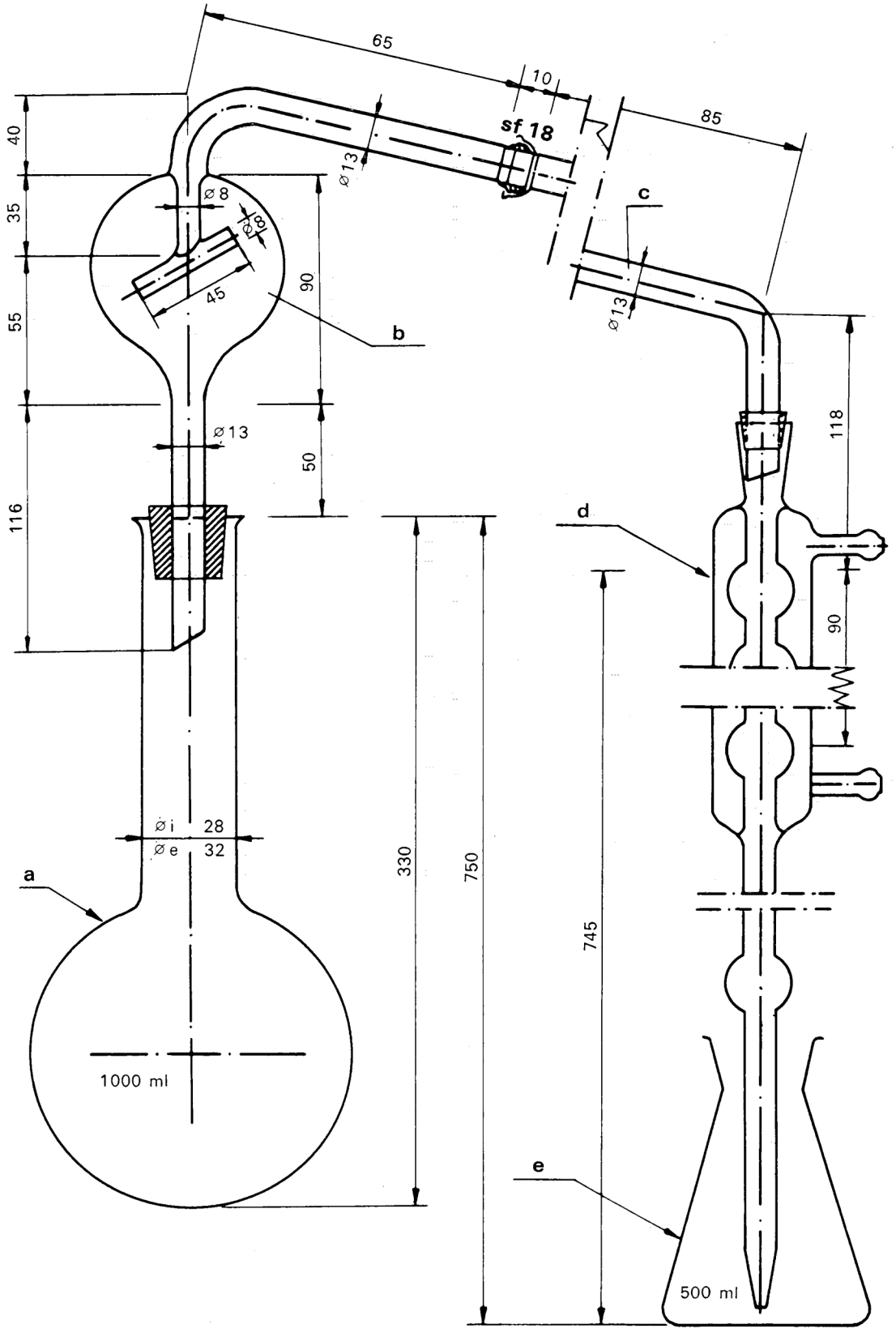
([1]) Rezultato apskaičiavimo formulėje:
50 arba 35 = mililitrai standartinio sieros rūgšties tirpalo, kurį reikia pilti į kolbą rinktuvą;
A = atvirkštiniam titravimui naudojamas natrio arba kalio hidroksido tirpalas, mililitrais;
F = veiksnys, apimantis sveriamą kiekį, praskiedimą, distiliuojamo tiriamojo mėginio tirpalo alikvotinę dalį ir voliumetrinį ekvivalentą.


⌀ 40
c
100 ml
100
40
310
⌀ 14
b
⌀ 8
35
⌀ 8
30°
45
87
Tefloninis čiaupas
40
⌀ 8
15
⌀ 75
⌀ 12
120
sf 18
40
14
d
Hole
⌀ 12
⌀ 7
50
120
35
165
⌀ 8
⌀ 10
⌀ i
27·5
⌀ e
33
a
1000 ml
⌀ 120
300
⌀ 40
240
e
500 ml

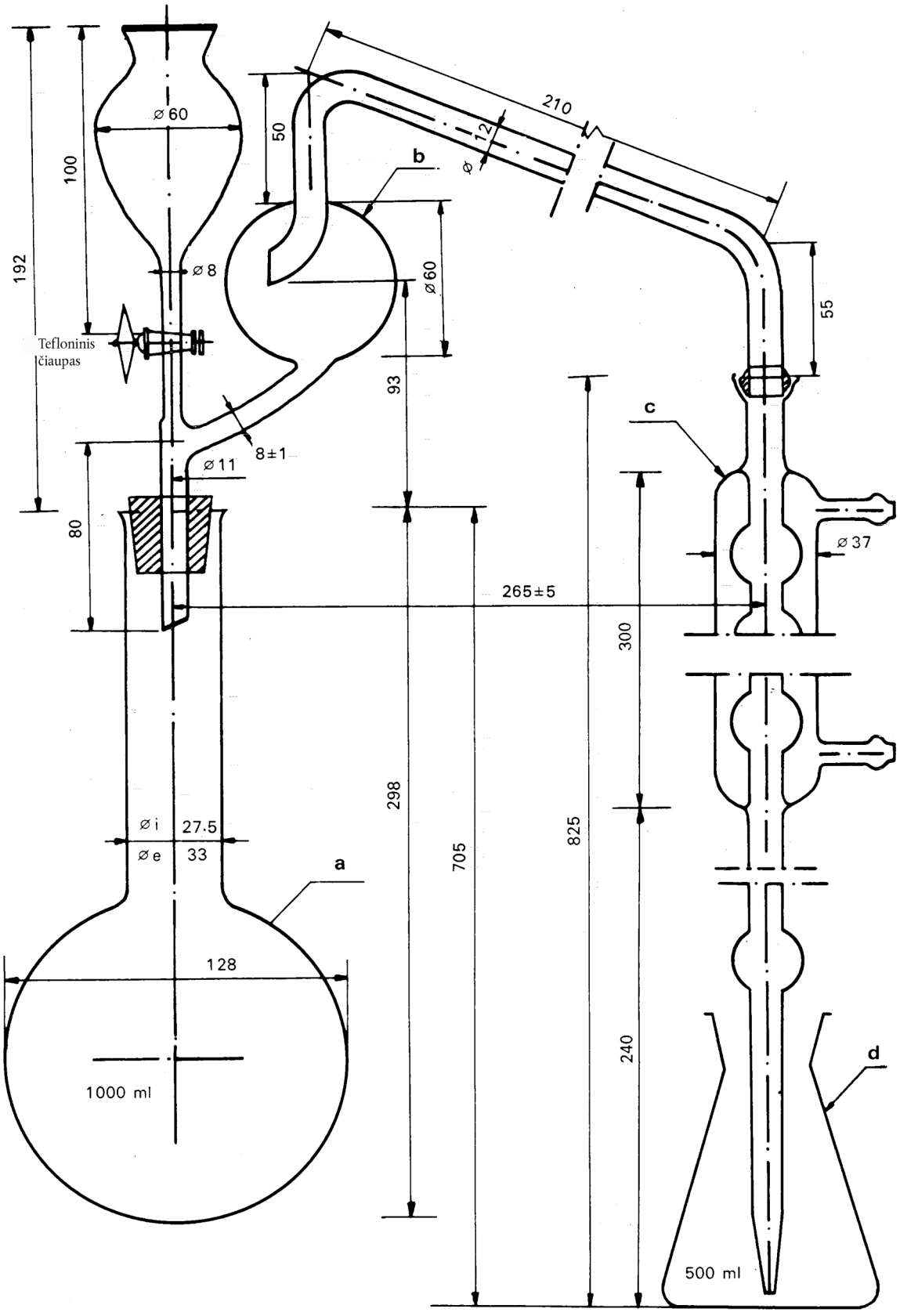
1 brėžinys


⌀40
225
⌀12
100 ml
110
b
sf 18
⌀60
⌀8
Teflioninis čiaupas
Padidinta
m/m 7
m/m 5
⌀12
100
⌀8
m/m 7
⌀8
m/m 5
⌀12
300
c
⌀60
sf 35
70
a
⌀120
1000 ml
240
d
500 ml

2 brėžinys


65
10
85
sf 18
ø13
ø13
c
40
35
55
116
ø8
ø8
45
90
b
ø13
50
118
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
1000 ml
e
500 ml

3 brėžinys


ø 60
100
192
ø 8
Tefloninis čiaupas
50
210
12
ø
b
ø 60
93
55
c
8±1
ø 11
80
ø 37
265±5
300
298
705
825
ø i
27.5
ø e
33
a
128
1000 ml
240
d
500 ml

4 brėžinys

1, 2, 3, ir 4 brėžinių paaiškinimas

1 brėžinys

a) 1 000 ml ilgakaklė, apvaliadugnė kolba.

b) Distiliavimo vamzdelis, turintis purslų gaudyklę, sujungtas su kondensatoriumi sferiniu šlifu (Nr. 18) (vietoje sferinio šlifo jungties su kondensatoriumi gali būti naudojama tam tikra guminė jungtis).

c) Lašinamasis piltuvas su tefloniniu čiaupu, per kurį pilamas natrio hidroksidas (čiaupą taip pat galima pakeisti gumine žarnele su spaustuku).

d) Šešių pūslių kondensatorius su sferiniu šlifu (Nr. 18) prie įtekėjimo angos, trumpa gumine jungtimi sujungtas su stikliniu prailginimo vamzdeliu ties ištekėjimo anga (kai prailginimo vamzdelis prijungiamas gumine žarnele, šlifas, jungiantis kondensatorių ir distiliavimo vamzdelį, gali būti pakeistas tinkamu guminiu kamščiu).

e) 500 ml tūrio kolba, į kurią surenkamas distiliatas.

Įrenginiai pagaminti iš borosilikatinio stiklo.

2 brėžinys

a) 1 000 ml trumpakaklė apvaliadugnė kolba su sferiniu šlifu (Nr. 35).

b) Distiliavimo vamzdelis su purslų gaudykle, turintis sferinį šlifą (Nr. 35) ties įtekėjimo anga ir sferinį šlifą (Nr. 18) ties ištekėjimo anga, iš šono sujungtas su lašinamuoju piltuvu, turinčiu tefloninį čiaupą, natrio hidroksidui įpilti.

c) Šešių pūslių kondensatorius su sferiniu šlifu (Nr. 18) ties įtekėjimo anga, trumpa gumine žarnele sujungtas su stikliniu prailginimo vamzdeliu ties ištekėjimo anga.

d) 500 ml tūrio kolba rinktuvas, į kurią surenkamas distiliatas.

Įrenginiai pagaminti iš borosilikatinio stiklo.

3 brėžinys

a) 750 arba 1 000 ml tūrio apvaliadugnė, ilgakaklė kolba su praplatėjusia anga.

b) Distiliavimo vamzdelis su purslų gaudykle ir su sferiniu šlifu (Nr. 18) ties ištekėjimo anga.

c) Lenktas vamzdelis su sferiniu šlifu (Nr. 18) ties įtekėjimo anga ir nuožulniu galu ties ištekėjimo anga (vietoj šlifo jungties su distiliavimo vamzdeliu gali būti guminis vamzdelis).

d) Šešių pūslių kondensatorius, trumpa gumine žarnele sujungtas su stikliniu prailginimo vamzdeliu ties ištekėjimo anga.

e) 500 ml tūrio kolba rinktuvas, į kurią surenkamas distiliatas.

Įrenginiai pagaminti iš borosilikatinio stiklo.

4 brėžinys

a) 1 000 ml tūrio apvaliadugnė ilgakaklė kolba su praplatėjusia anga.

b) Distiliavimo vamzdelis su purslų gaudykle, turintis šlifą (Nr. 18) ties ištekėjimo anga, sujungtas su lašinamuoju piltuvu, turinčiu tefloninį čiaupą, natrio hidroksidui įpilti (vietoje šlifo gali būti naudojamas tam tikras guminis kamštis; čiaupą galima pakeisti gumine jungtimi su tam tikru spaustuku).

c) Šešių rutulių kondensatorius su šlifu (Nr. 18) ties įtekėjimo anga, trumpa gumine žarnele sujungtas su stikliniu prailginimo vamzdeliu ties ištekėjimo anga (kai prailginimo vamzdelis su distiliavimo vamzdeliu yra sujungiamas gumine žarnele, šlifą galima pakeisti tam tikru guminiu kamščiu).

d) 500 ml tūrio kolba rinktuvas, į kurią surenkamas distiliatas.

Įrenginiai pagaminti iš borosilikatinio stiklo.

2.2 metodas

NITRATINIO IR AMONIAKINIO AZOTO NUSTATYMAS

2.2.1 metodas

NITRATINIO IR AMONIAKINIO AZOTO NUSTATYMAS ULSCH METODU

1. APIMTIS

Šiame dokumente apibūdinama nitratinio ir amoniakinio azoto nustatymo procedūra, redukuojant Ulsch metodu.

2. TAIKYMO SITIS

Metodas taikomas visoms azotinėms trąšoms, įskaitant kompleksines trąšas, kuriose yra randamas tik nitratinis arba amoniakinis ir nitratinis azotas.

3. METODO ESMĖ

Nitratai ir nitritai redukuojami metaline geležimi rūgštinėje terpėje susidarant amoniakui. Susidaręs amoniakas išskiriamas, pridedant perteklinį natrio hidroksido kiekį: amoniakas distiliuojamas ir nustatoma amoniako išeiga tam tikrame standartinio sieros rūgšties tirpalo tūryje. Sieros rūgšties perteklius titruojamas standartiniu natrio arba kalio hidroksido tirpalu.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo, be anglies dioksido ir bet kurių azoto junginių.

4.1. Skiestoji druskos rūgštis: viena dalis HCl (d = 1,18) ir viena dalis vandens.

4.2. Sieros rūgštis: 0,1 N.

4.3. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,1 N.

4.4. Sieros rūgšties tirpalas, apytiksliai 30 % H_2SO_4 (m/V), be amoniako.

4.5. Miltelinė geležis, redukuota vandeniliu (nurodytas geležies kiekis turi redukuoti bent 0,05 g nitratinio azoto).

4.6. Natrio hidroksido tirpalas, apytiksliai 30 % NaOH (d = 1,33), be amoniako.

4.7. Indikatoriniai tirpalai.

4.7.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas, kurį sudaro A ir B tirpalai.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml natrio hidroksido 0,1 N tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.7.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas.

Ištirpinama 0,1 g metilraudonojo 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml ir, jei reikia, perfiltruojama.

Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoje pirmiau aprašytojo tirpalo.

4.8. Virimą stabilizuojančios pemzos granulės, plautos druskos rūgštyje ir iškaitintos.

4.9. Natrio nitratas, tinkamas analizei.

5. ĮRENGINIAI

Naudojami šio priedo 2.1 metode „Amoniakinio azoto nustatymas“ nurodyti įrenginiai.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 2.1 metode „Mėginio paruošimas“ aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Tirpalo paruošimas**

Tirpalas ruošiamas pagal 2.1 metodą „Amoniakinio azoto nustatymas“.

7.2. **Tirpalo analizės procedūra**

Į kolbą rinktuvą įpilamas 2.1 metodo 1 lentelėje (a variantas) nurodytas tiksliai pamatuotas standartinio sieros rūgšties tirpalo kiekis ir įlašinamas tam tikras kiekis pasirinktojo indikatorinio tirpalo (4.7.1 arba 4.7.2). Kondensatoriaus prailginimo vamzdelio galas turi būti pamerktas šiek tiek žemiau paviršiaus standartinio sieros rūgšties tirpalo, esančio kolboje rinktuve.

Kaip nurodyta 2.1 metodo 1 lentelėje (a variantas), alikvotinė skaidraus mėginio tirpalo dalis lašinama tikslia pipete į įrenginio distiliavimo kolbą. Įpilama 350 ml vandens, 20 ml 30 % sieros rūgšties tirpalo (4.4), sumaišoma ir įdedama 5 g redukuotos geležies (4.5). Keliais mililitrais vandens nuplaunamas kolbos kaklelis ir į jį įstatomas piltuvas ilga kojele. Vieną valandą šildoma verdančio vandens vonelėje, po to piltuvo kojelė nuplaunama keliais mililitrais vandens.

Stengiantis, kad neišgaruotų amoniakas, į distiliavimo kolbos turinį įpilama 50 ml koncentruoto natrio hidroksido tirpalo (4.6) arba, jei mėginiui ištirpinti buvo naudojama 20 ml druskos rūgšties (1 + 1) (4.1), įpilama 60 ml koncentruoto natrio hidroksido tirpalo (4.6). Surenkamas distiliavimo įrenginys. Amoniakas distiliuojamas pagal 2.1 metodo procedūrą.

7.3. **Tuščiasis bandymas**

Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.4. **Tikrinamasis bandymas**

Prieš atliekant analizę vykdomas tikrinamasis bandymas, kuriuo patikrinama įrenginio kokybė, veikimas ir metodo taikymo tikslumas, tam naudojant šviežiai paruošto natrio nitrato tirpalo alikvotinę dalį (4.9), kurioje yra nuo 0,045 g iki 0,050 g azoto.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Analizės rezultatas yra nitratinio azoto arba amoniakinio ir nitratinio azoto kiekis (procentais) analizei paimtose trąšose.

2.2.2. metodas

NITRATINIO IR AMONIAKINIO AZOTO NUSTATYMAS ARND METODU

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina nitratinio ir amoniakinio azoto nustatymo procedūrą, redukuojant Arnd metodu.

2. TAIKYMO SRITIS

Žr. 2.2.1 metodą.

3. METODO ESMĖ

Nitratai ir nitritai redukuojami į amoniaką neutraliame vandeniniame tirpale, naudojant metalų lydinį, sudarytą iš 60 % Cu ir 40 % Mg (*Arnd* lydinys), kuriame yra magnio chlorido.

Amoniakas distiliuojamas ir nustatoma amoniako išeiga tam tikrame standartinio sieros rūgšties tirpalo tūryje. Sieros rūgšties perteklius titruojamas standartiniu natrio arba kalio hidroksido tirpalu.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo be anglies dioksido ir bet kurių azoto junginių.

4.1. Skiestoji druskos rūgštis: viena dalis HCl (d = 1,18) ir viena dalis vandens.

4.2. Sieros rūgštis: 0,1 N

4.3. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,1 N

} a variantui.

4.4. Sieros rūgštis: 0,2 N

4.5. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,2 N

} b variantui (žr. 2.1 metodo 2 pastabą).

4.6. Sieros rūgštis: 0,5 N

4.7. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,5 N

} c variantui (žr. 2.1 metodo 2 pastabą).

4.8. Natrio hidroksido tirpalas: apytiksliai 2 N.

4.9. *Arnd* lydinys analizei: miltelinis, kad galima būtų persijoti per sietą, kurio akutės mažesnės kaip 1 mm.

4.10. 20 % magnio chlorido tirpalas.

Ištirpinama 200 g magnio dichlorido ($MgCl_2$ $6H_2O$) apytiksliai 600–700 ml vandens 1 l tūrio plokščiadugnėje kolboje. Kad neputotų, pridedama 15 g magnio sulfato ($MgSO_4$ $7H_2O$).

Ištirpinus pridedama 2 g magnio oksido ir kelios virimą stabilizuojančios pemzos granulės. Virinant suspensija sukoncentruojama iki 200 ml, tokiu būdu iš reagentų pašalinamos bet kurios amoniako liekanos. Atvėsinama, skiedžiama iki 1 l ir filtruojama.

4.11. Indikatoriniai tirpalai.

4.11.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml natrio hidroksido 0,1 N tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.11.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas

Ištirpinama 0,1 g metilraudonojo 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml ir, jei reikia, perfiltruojama. Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoje pirmiau aprašytojo tirpalo.

4.11.3. Kongo raudonojo indikatorinis tirpalas.

Viename litre šilto vandens ištirpinama 3 g Kongo raudonojo ir, jei reikia, atvėsinus perfiltruojama. Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas vietoj pirmiau aprašytųjų dviejų indikatorinių tirpalų, prieš distiliavimą neutralizuojant rūgščiuosius ekstraktus. Įlašinama 0,5 ml indikatorinio tirpalo į 100 ml neutralizuotino skysčio.

4.12. Virimą stabilizuojančios pemzos granulės, plautos druskos rūgštyje ir iškaitintos.

4.13. Natrio nitratas, tinkamas analizei.

5. ĮRENGINIAI

Naudojami 2.1 metodą „Amoniakinio azoto nustatymas“.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Tirpalo paruošimas**

Tirpalas ruošiamas pagal 2.1 metodo 7.1 punkte aprašytą procedūrą.

7.2. **Tirpalo analizės procedūra**

Pagal pasirinktą variantą į kolbą rinktuvą įpilamas 2.1 metodo 1 lentelėje nurodytas tiksliai pamatuotas standartinio sieros rūgšties tirpalo kiekis. Įlašinamas tam tikras kiekis pasirinktojo indikatorinio tirpalo (4.11.1 arba 4.11.2) ir praskiedžiama bent iki 50 ml. Kondensatoriaus prailginimo vamzdelio galas turi būti pamerktas šiek tiek žemiau tirpalo paviršiaus.

Kaip nurodyta 1 lentelėje, tikslia pipete skaidraus mėginio tirpalo alikvotinė dalis pilama į distiliavimo kolbą.

Pripylus vandens bendras tirpalo tūris turi būti 350 ml (žr. 1 pastabą), įdedama 10 g Arnd lydinio (4.9), 50 g magnio chlorido tirpalo (4.10) ir kelios pemzos granulės (4.12). Kolba greitai sujungiama su distiliavimo įrenginiu. Silpnai šildoma apie 30 minučių. Tada šildymas sustiprinamas, kad distiliuotųsi amoniakas. Distiliuojama apytiksliai valandą. Kolboje esančios liekanos turi būti sirupo konsistencijos. Pabaigus distiliuoti, kolboje rinktuve pagal 2.1 metodą titruojamas sieros rūgšties perteklius.

1 pastaba

Jei mėginio tirpalas rūgštinis (pridėta 20 ml HCl (1 + 1) (4.1) mėginiui ištirpinti), analizei paimta jo alikvotinė dalis neutralizuojama taip: į distiliavimo kolbą, kurioje yra alikvotinė mėginio tirpalo dalis, įpilama apie 250 ml vandens, įlašinamas tam tikras kiekis indikatorinio tirpalo (4.11.1, 4.11.2, 4.11.3) ir atsargiai suplakama.

Neutralizavus 2 N natrio hidroksido tirpalu (4.8) vėl parūgštinama druskos rūgšties (1 + 1) lašu (4.1). Toliau tirpalo analizės procedūra atliekama, kaip nurodyta 6.2 punkto antroje eilutėje.

7.3. **Tuščiasis bandymas**

Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.4. **Tikrinamasis bandymas**

Prieš atliekant analizę vykdomas tikrinamasis bandymas, kuriuo patikrinama įrenginio kokybė, veikimas ir metodo taikymo tikslumas, tam naudojant šviežiai paruoštą natrio nitrato tirpalo alikvotinę dalį (4.13), kurioje yra nuo 0,050 g iki 0,150 g nitratinio azoto (priklausomai nuo pasirinkto varianto).

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Žr. 2.2.1 metodą.

2.2.3 metodas

NITRATINIO IR AMONIAKINIO AZOTO NUSTATYMAS DEVARDA METODU

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina nitratinio ir amoniakinio azoto nustatymo procedūrą, redukuojant Devarda metodu. (pritaikytas a, b ir c variantams).

2. TAIKYMO SRITIS

Žr. 2.2.1 metodą.

3. METODO ESMĖ

Nitratai ir nitritai redukuojami, susidarant amoniakui stipriai šarminiame tirpale, naudojant metalų lydinį, sudarytą iš 45 % Al, 5 % Zn ir 50 % Cu (*Devarda* lydinys). Amoniakas distiliuojamas ir nustatoma jo išeiga tam tikrame standartinio sieros rūgšties tirpalo tūryje. Sieros rūgšties perteklius titruojamas, naudojant standartinį natrio arba kalio hidroksido tirpalą.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo be anglies dioksido ir bet kurių azoto junginių.

4.1. Skiestoji druskos rūgštis: viena dalis HCl (d = 1,18) ir viena dalis vandens.

4.2. Sieros rūgštis: 0,1 N

4.3. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,1 N

} a variantui.

4.4. Sieros rūgštis: 0,2 N

4.5. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,2 N

} b variantui (žr. 2.1 metodo 2 pastabą).

4.6. Sieros rūgštis: 0,5 N

4.7. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,5 N

} c variantui (žr. 2.1 metodo 2 pastabą).

4.8. Devarda lydinys tinkamas analizei.

Miltelinė medžiaga, kurios nuo 90 % iki 100 % galėtų būti persijoti per sietą, kurio akutės mažesnės kaip 0,25 mm, ir kurios nuo 50 % iki 75 % galėtų būti persijota per sietą, kurio akutės mažesnės kaip 0,075 mm.

Rekomenduojama naudoti iš anksto buteliuose ne daugiau kaip po 100 g išfasuotą lydinį.

4.9. Natrio hidroksido tirpalas, apytiksliai 30 % NaOH (d = 1,33), be amoniako.

4.10. Indikatoriniai tirpalai.

4.10.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml natrio hidroksido 0,1 N tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.10.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas.

0,1 g metilraudonojo ištirpinama 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml ir, jei reikia, perfiltruojama.

Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoje pirmiau aprašytojo tirpalo.

4.11. 95–96 % etanolis.

4.12. Natrio nitratas, tinkamas analizėms.

5. ĮRENGINIAI

Žr. 2.1 metodą.

5.1. Distiliavimo įrenginys, kurį sudaro tam tikro dydžio apvaliadugnė kolba, sujungta su kondensatoriumi distiliavimo vamzdeliu, turinčiu purslų gaudyklę. Kolba rinktuvas turi amoniako garų gaudyklę.

Šiai analizei atlikti tinkamas įrenginys yra pavaizduotas 5 brėžinyje, kuriame parodytos visos konstrukcinės dalys (detalės).

5.2. 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml ir 200 ml pipetės.

5.3. 500 ml matavimo kolba.

5.4. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Tirpalo paruošimas**

Žr. 2.1 metodą „Amoniakinio azoto nustatymas“.

7.2. **Tirpalo analizės procedūra**

Tirpalo alikvotinėje dalyje esantis nitratinio azoto kiekis negali viršyti 1 lentelėje nurodyto didžiausio kiekio.

Pagal pasirinktą variantą į kolbą rinktuvą pilamas 1 lentelėje nurodytas tiksliai pamatuotas tam tikras standartinės sieros rūgšties tirpalo kiekis. Įlašinamas tam tikras kiekis pasirinktojo indikatorinio tirpalo (4.10.1 arba 4.10.2) ir praskiedžiama vandeniu bent iki 50 ml. Kondensatoriaus prailginimo vamzdelio galas turi būti pamerktas žemiau tirpalo paviršiaus. Į garų gaudyklę pripilama distiliuoto vandens.

Kaip nurodyta 2.1 metodo 1 lentelėje, tikslia pipete mėginio tirpalo alikvotinė dalis supilama į distiliavimo kolbą.

Tirpalas distiliavimo kolboje praskiedžiamas vandeniu iki 250–300 ml, pridedama 5 g etanolio (4.11) ir 4 g Devarda lydinio (4.8). (Žr. 2 pastabą).

Prižiūrint, kad neišgaruotų amoniakas, į kolbą įpilama apie 30 ml 30 % natrio hidroksido tirpalo (4.9) ir, jei tai tirpūs rūgštiniai mėginiai, įpilama dar papildomai tiek, kiek reikia analizei paimtoje mėginio dalyje esančiai druskos rūgščiai (4.1) neutralizuoti. Distiliavimo kolba labai sandariai sujungiama su įrenginiu. Kolba atsargiai pakratoma, kad susimaišytų joje esantis tirpalas.

Silpnai šildoma, kad vandenilio išsiskyrimas per pusvalandį pastebimai sumažėtų ir kad tirpalas užvirtų. Toliau distiliuojama sustiprinus šildymą, kad apytiksliai per 30 minučių nusidistiliuotų bent 200 ml tirpalo (distiliavimas neturi trukti ilgiau kaip 45 minutes).

Pabaigus distiliuoti kolba rinktuvas atjungiama nuo įrenginio, gerai išplaunamas prailginimo vamzdelis ir garų gaudyklė. Praplovimo vandenys ir distiliatas supilami į titravimo kolbą. Rūgšties perteklius titruojamas taikant 2.1 metodą.

2 pastaba

Jei yra kalcio druskų (kalcio dinitrato ir kalcio amonio nitrato), prieš distiliavimą būtina kiekvienam mėginio alikvotinės dalies gramui pridėti 0,700 g natrio hidrofosfato (Na_2HPO_4 $2H_2O$), kad nesusidarytų $Ca(OH)_2$.

7.3. **Tuščiasis bandymas**

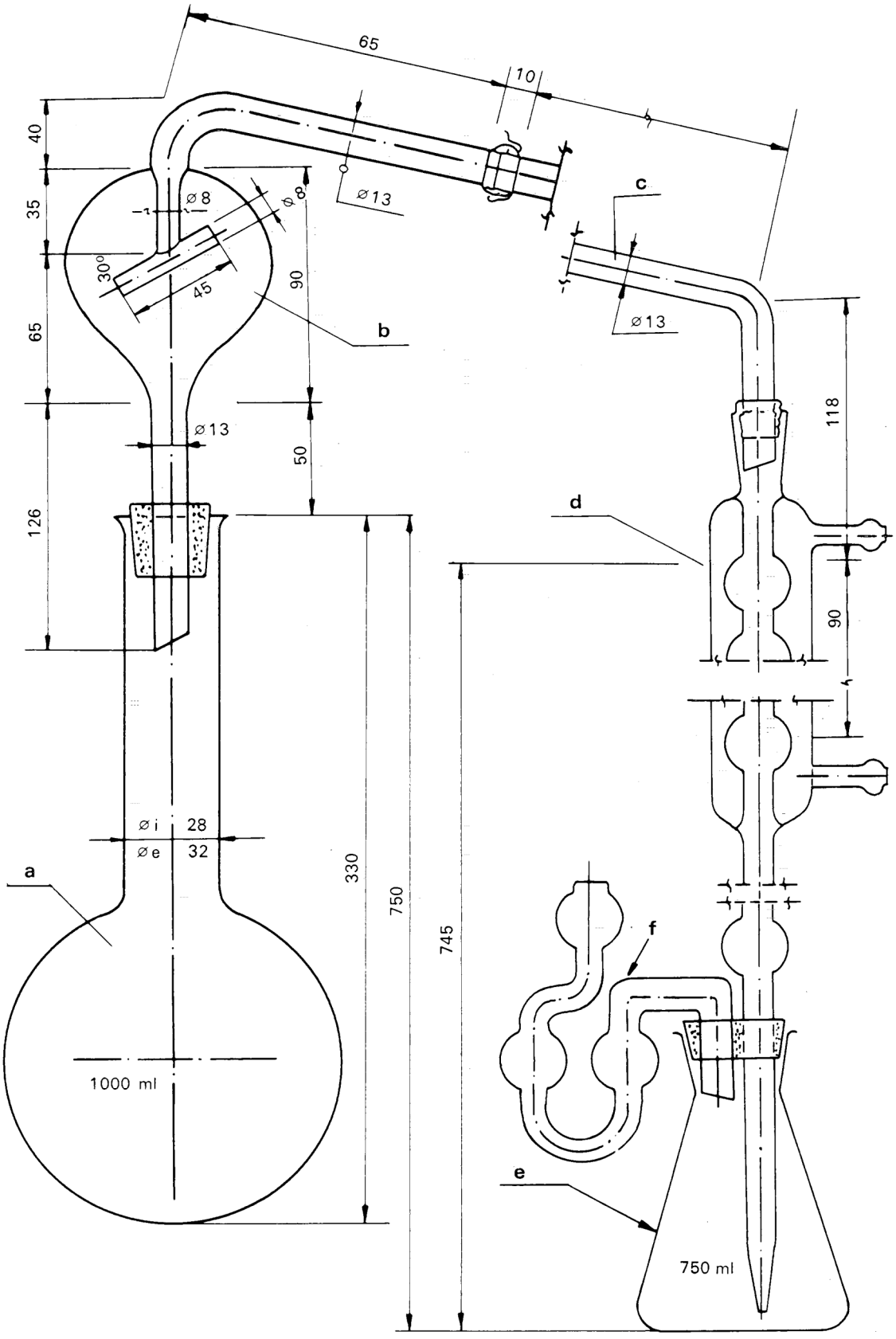
Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.4. **Tikrinamasis bandymas**

Prieš atliekant analizę vykdomas tikrinamasis bandymas, kuriuo patikrinama įrenginio kokybė, veikimas ir metodo taikymo tikslumas, tam naudojant šviežiai paruošto natrio nitrato tirpalo alikvotinę dalį (4.12), kurioje, priklausomai nuo pasirinkto varianto, yra nuo 0,50 g iki 0,150 g nitratinio azoto.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Žr. 2.2.1 metodą.


65
10
40
35
65
126
ø8
ø8
30°
45
90
ø13
b
ø13
50
330
750
745
ø i 28
ø e 32
a
1000 ml
c
ø13
118
d
90
f
e
750 ml

5 brėžinys

5 brėžinio aprašymas

a) 750 ml (1000 ml) apvaliadugnė ilgakaklė kolba su praplatėjusia anga.

b) Distiliavimo vamzdelis su purslų gaudykle ir sferiniu šlifu Nr. 18 ties distiliato ištekėjimo anga.

c) Lenktas vamzdelis su sferiniu šlifu Nr. 18 ties įtekėjimo anga ir nuožulniu galu ties ištekėjimo anga (vietoj šlifo galima naudoti guminę žarnelę).

d) Šešių pūslių kondensatorius su prailginimo vamzdeliu, įstatytu į guminį kamštį, laikantį išlakų gaudyklę.

e) 750 ml kolba rinktuvas.

f) Išlakų gaudyklė amoniakui sorbuoti.

Įrenginiai pagaminti iš borosilikatinio stiklo.

2.3 metodas

BENDROJO AZOTO NUSTATYMAS

2.3.1 metodas

BENDROJO AZOTO KIEKIO NITRATŲ NETURINČIAME KALCIO CIANAMIDE NUSTATYMAS

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina bendrojo azoto kiekio nitratų neturinčiame kalcio cianamide nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas tik kalcio cianamidui (be nitratų).

3. METODO ESMĖ

Po suardymo *Kjeldahl* metodu susidaręs amoniakinis azotas, paveikus natrio hidroksidu, surenkamas ir nustatomas standartiniame sieros rūgšties tirpale.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo be anglies dioksido ir bet kurių azoto junginių:

4.1. Skiestoji sieros rūgštis (d = 1,54): viena dalis sieros rūgšties (d = 1,84) ir viena dalis vandens.

4.2. Kalio sulfatas, tinkamas analizėms.

4.3. Vario oksidas (CuO): nuo 0,3 g iki 0,4 g kiekvienam nustatymui arba ekvivalentiškas kiekis vario sulfato pentahidrato, nuo 0,95 g iki 1,25 g kiekvienam nustatymui.

4.4. Natrio hidroksido tirpalas, apytiksliai 30 % NaOH (d = 1,33), be amoniako.

4.5. Sieros rūgštis: 0,1 N

4.6. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,1 N

} a variantui (žr. 2.1 metodą).

4.7. Sieros rūgštis: 0,2 N

4.8. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,2 N

} b variantui (žr. 2.1 metodo 1 pastabą).

4.9. Sieros rūgštis: 0,5 N

4.10. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,5 N

} c variantui (žr. 2.1 metodo 1 pastabą).

4.11. Indikatoriniai tirpalai.

4.11.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml natrio hidroksido 0,1 N tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.11.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas.

0,1 g metilraudonojo ištirpinama 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml ir, jei reikia, perfiltruojama. Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoje pirmiau aprašytojo tirpalo.

4.12. Virimą stabilizuojančios pemzos granulės, plautos druskos rūgštyje ir iškaitintos.

4.13. Kalio tiocianatas, tinkamas analizėms.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Distiliavimo įrenginys, žr. 2.1 metodą „Amoniakinio azoto nustatymas“.

5.2. Tinkamo tūrio ilgakaklė Kjeldahl kolba.

5.3. 50 ml, 100 ml ir 200 ml pipetės.

5.4. 250 ml matavimo kolba.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Tirpalo paruošimas**

0,001 g tikslumu pasveriama 1 g mėginio ir įdedama į *Kjeldahl* kolbą. Įpilama 50 ml skiestosios sieros rūgšties (4.1), 10–15 g kalio sulfato (4.2) ir tam tikro katalizatoriaus (4.3). Nestipriai šildoma, kad išgaruotų vanduo, lėtai virinama dvi valandas, leidžiama atvėsti ir atskiedžiama 100–150 ml vandens. Atvėsinus suspensija supilama į 250 ml matavimo kolbą, praskiedžiama vandeniu iki žymės, suplakama ir per sausą filtrą perfiltruojama į sausą kolbą.

7.2. **Tirpalo analizės procedūra**

Pagal pasirinktą variantą (žr. 2.1 metodą) pipete pripilama 50 ml, 100 ml arba 200 ml gauto tirpalo ir nudistiliuojamas amoniakas, kaip aprašyta 2.1 metode, pridedant pakankamai NaOH tirpalo (4.4), kad būtų užtikrintas žymus NaOH perteklius.

7.3. **Tuščiasis bandymas**

Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.4. **Tikrinamasis bandymas**

Prieš atliekant analizę vykdomas tikrinamasis bandymas, kuriuo patikrinama įrenginio kokybė, veikimas ir metodo taikymo tikslumas, tam naudojant alikvotinę dalį standartinio kalio tiocianato tirpalo (4.13), kuriame azoto koncentracija apytiksliai tokia pati kaip ir trąšų mėginyje.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Rezultatas išreiškiamas analizuotose trąšose esančio azoto (N) kiekiu (procentais):

a variantas: N % = (50 – A) × 0,7.

b variantas: N % = (50 – A) × 0,7.

c variantas: N % = (35 – A) × 0,875.

2.3.2 metodas

BENDROJO AZOTO KIEKIO NITRATŲ TURINČIAME KALCIO CIANAMIDE NUSTATYMAS

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina bendrojo azoto kiekio kalcio cianamide nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas nitratų turinčiam kalcio cianamidui.

3. METODO ESMĖ

Nitratų turinčiam kalcio cianamidui tiesiogiai negali būti taikomas Kjeldahl metodas. Todėl prieš taikant Kjeldahl metodą nitratinis azotas geležimi ir alavo chloridu yra redukuojamas į amoniaką.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo be anglies dioksido ir be bet kurių azoto junginių.

4.1. Sieros rūgštis (d = 1,84).

4.2. Vandeniliu redukuota miltelinė geležis.

4.3. Analizei tinkamas smulkus miltelinis kalio sulfatas.

4.4. Sieros rūgštis: 0,1 N

4.5. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,1 N

} a variantui (žr. 2.1 metodą).

4.6. Sieros rūgštis: 0,2 N

4.7. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,2 N

} b variantui (žr. 2.1 metodo 2 pastabą).

4.8. Sieros rūgštis: 0,5 N

4.9. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,5 N

} c variantui (žr. 2.1 metodo 2 pastabą).

4.10. Indikatoriniai tirpalai.

4.10.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml natrio hidroksido 0,1 N tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.10.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas.

0,1 g metilraudonojo ištirpinama 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml ir, jei reikia, perfiltruojama. Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoje pirmiau aprašytojo tirpalo.

4.11. Alavo chlorido tirpalas.

120 g $SnCl_2$ $2H_20$ ištirpinama 400 g koncentruotos druskos rūgšties (d = 1,18) ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l. Tirpalas turi būti visiškai skaidrus ir paruoštas prieš pat naudojant. Būtina patikrinti alavo chlorido redukcinę gebą.

Pastaba

0,5 g $SnCl_2$ $2H_20$ ištirpinama 2 ml koncentruotos druskos rūgšties (d = 1,18) ir skiedžiama vandeniu iki 50 ml. Tada pridedama 5 g kalio-natrio tartrato ir pakankamas kiekis analizėms tinkamo natrio bikarbonato iki šarminės reakcijos pagal lakmuso popierėlį.

Titruojama 0,1 N jodo tirpalu, naudojant krakmolo tirpalą kaip indikatorinį.

1 ml 0,1 N jodo tirpalo atitinka 0,01128 g $SnCl_2$ $2H_20$.

Taip paruoštame tirpale turi būti bent 80 % dvivalenčio alavo. Titravimui turi būti naudojama mažiausiai 35 ml 0,1 N jodo tirpalo.

4.12. Natrio hidroksido tirpalas, kuriame yra 30 % NaOH (d = 1,33), be amoniako.

4.13. Standartinis nitrato amoniakinis tirpalas.

Pasveriama 2,5 g analizėms tinkamo kalio nitrato, 10,16 g analizėms tinkamo amonio sulfato ir suberiama į 250 ml matavimo kolbą. Ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki 250 ml. 1 ml šio tirpalo yra 0,01 g azoto.

4.14. Virimą stabilizuojančios pemzos granulės, plautos druskos rūgštyje ir iškaitintos.

5. ĮRENGINIAI

Žr. 2.3.1 metodą.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Žr. 1 metodą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Tirpalo paruošimas**

0,001 g tikslumu pasveriama 1 g mėginio ir suberiama į *Kjeldahl* kolbą. Pridedama 0,5 g miltelinės geležies (4.2) ir 50 ml alavo chlorido tirpalo, išmaišoma ir laikoma pusę valandos, pamaišant praėjus 10 minučių ir 20 minučių. Tada pridedama 10 g kalio sulfato (4.3) ir 30 ml sieros rūgšties (4.1). Užvirinama, pasirodžius baltiems dūmams virinama dar vieną valandą. Leidžiama atvėsti ir praskiedžiama 100–150 ml vandens. Suspensija kiekybiškai supilama į 250 ml matavimo kolbą, atvėsinus praskiedžiama vandeniu iki žymės, sumaišoma ir filtruojama sausu filtru į sausą kolbą. 2.1 metodo aprašyme nurodytų a, b, arba c variantų atveju nebūtina suspensiją perpilti sifonuojant, amoniakas iš šio tirpalo gali būti nudistiliuotas tiesiogiai, įpylus pakankamą natrio hidroksido tirpalo perteklių (4.12).

7.2. **Tirpalo analizės procedūra**

Priklausomai nuo to, kuris iš 2.1 metodo aprašyme nurodytų a, b ar c variantų pasirinktas, pipete paimama 50 ml, 100 ml arba 200 ml gauto tirpalo. Nudistiliuojamas amoniakas, kaip aprašyta 2.1 metode, į distiliavimo kolbą pripilant pakankamai didelį natrio hidroksido tirpalo (4.12) kiekį, kad būtų NaOH perteklius.

7.3. **Tuščiasis bandymas**

Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.4. **Tikrinamasis bandymas**

Prieš atliekant analizę įvykdomas tikrinamasis bandymas, kuriuo patikrinama įrenginio kokybė, veikimas ir metodo taikymo tikslumas, tam naudojant standartinį tirpalą, kuriame esantys amoniakinio ir nitratinio azoto kiekiai atitinka nitrintame kalcio cianamide esančio cianamidinio ir nitratinio azoto kiekį.

Šiam tikslui į Kjeldahl kolbą įpilama 20 ml standartinio tirpalo (4.13).

Analizė atliekama pagal šio metodo 7.1 ir 7.2 punktuose aprašytą procedūrą.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Rezultatas išreiškiamas analizuotose trąšose esančio bendrojo azoto (N) kiekiu (procentais):

a variantas: N % = (50 – A) × 0,7.

b variantas: N % = (50 – A) × 0,7.

c variantas: N % = (35 – A) × 0,875.

2.3.3 metodas

BENDROJO AZOTO KIEKIO NUSTATYMAS KARBAMIDE

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina bendrojo azoto kiekio karbamide nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas tik nitratų neturinčioms karbamidinėms trąšoms.

3. METODO ESMĖ

Virinamas su sieros rūgštimi karbamidas kiekybiškai skyla į amoniaką. Amoniakas distiliuojamas iš šarminės terpės, surenkant distiliatą standartinės sieros rūgšties tirpale. Rūgšties perteklius titruojamas standartiniu šarmų tirpalu.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo be anglies dioksido ir bet kurių azoto junginių.

4.1. Koncentruota sieros rūgštis (d = 1,84).

4.2. Natrio hidroksido tirpalas, apytiksliai 30 % NaOH (d = 1,33), be amoniako.

4.3. Sieros rūgštis: 0,1 N

4.4. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,1 N

} a variantui (žr. 2.1 metodą).

4.5. Sieros rūgštis: 0,2 N.

4.6. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,2 N

} b variantui (žr. 2.1 metodo 2 pastabą).

4.7. Sieros rūgštis: 0,5 N

4.8. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas be karbonatų: 0,5 N

} c variantui (žr. 2.1 metodo 2 pastabą).

4.9. Indikatoriniai tirpalai.

4.9.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml natrio hidroksido 0,1 N tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.9.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas.

0,1 g metilraudonojo ištirpinama 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml ir, jei reikia, perfiltruojama. Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoje pirmiau aprašytojo tirpalo.

4.10. Virimą stabilizuojančios pemzos granulės, plautos druskos rūgštyje ir iškaitintos.

4.11. Karbamidas, tinkamas analizei.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Distiliavimo įrenginys, žr. 2.1 metodą „Amoniakinio azoto nustatymas“.

5.2. 500 ml matavimo kolba.

5.3. 25 ml, 50 ml ir 100 ml pipetės.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Tirpalo paruošimas**

2,5 g paruošto mėginio pasveriama 0,001 g tikslumu, suberiama į 300 ml *Kjeldahl* kolbą ir sudrėkinama 20 ml vandens. Įmaišoma 20 ml koncentruotos sieros rūgšties (4.1) ir įmetamos kelios virimą stabilizuojančios stiklo granules. Kad nesitaškytų, į tirpalą įstatomas ilgastiebis stiklinis vamzdelis. Iš pradžių šildoma nestipriai, po to stipriai šildoma tol, kol pasirodo balti dūmai (nuo 30 min. iki 40 min.).

Atvėsinus praskiedžiama 100–150 ml vandens. Tirpalas kiekybiškai supilamas į 500 ml matavimo kolbą, atskiriant bet kurias nuosėdas. Leidžiama atvėsti iki kambario temperatūros. Praskiedžiama vandeniu iki žymės, išmaišoma ir, jei reikia, filtruojama per sausą filtrą į sausą kolbą.

7.2. **Tirpalo analizės procedūra**

Pagal pasirinktą variantą tikslia pipete įpilama 25 ml, 50 ml arba 100 ml gauto tirpalo į distiliavimo kolbą (žr. 2.1 metodą). Amoniakas distiliuojamas, kaip aprašyta 2.1 metode, pripilant į distiliavimo kolbą pakankamai NaOH tirpalo (d = 1,33) (4.2), kad būtų žymus NaOH perteklius.

7.3. **Tuščiasis bandymas**

Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.4. **Tikrinamasis bandymas**

Prieš atliekant analizę vykdomas tikrinamasis bandymas, kuriuo patikrinama įrenginio kokybė, veikimas ir metodo taikymo tikslumas, naudojant šviežiai paruošto karbamido tirpalo alikvotinę dalį (4.11).

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Rezultatas išreiškiamas analizuotose trąšose esančio azoto (N) kiekiu (procentais).

a variantas: N % = (50 − A) × 1,12.

b variantas: N % = (50 − A) × 1,12.

c variantas: N % = (35 − A) × 1,40.

2.4 metodas

CIANAMIDINIO AZOTO NUSTATYMAS

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina cianamidinio azoto nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas kalcio cianamidui ir kalcio cianamido/nitrato mišiniams.

3. METODO ESMĖ

Cianamidinis azotas nusodinamas kaip sidabro komplekso sudėtinė dalis ir nuosėdos analizuojamos Kjeldahl metodu.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo be anglies dioksido ir be bet kurių azoto junginių.

4.1. Ledinė acto rūgštis.

4.2. Amoniako tirpalas, kuriame pagal svorį yra 10 % dujinio amoniako (d = 0,96).

4.3. Amoniakinis sidabro junginys pagal Tolens'ą.

Vandenyje sumaišoma 500 ml 10 % sidabro nitrato ($AgNO_3$) tirpalo su 500 ml 10 % amoniako tirpalu (4.2).

Saugoti tirpalą nuo šviesos, šilumos arba oro poveikio. Tirpalas paprastai išsilaiko ilgą laiką. Tol, kol tirpalas skaidrus, reagentas yra geros kokybės.

4.4. Koncentruota sieros rūgštis (d = 1,84).

4.5. Kalio sulfatas, tinkamas analizėms.

4.6. Vario oksidas (CuO), 0,3–0,4 g kiekvienam tyrimui arba ekvivalentiškas kiekis vario sulfato pentahidrato nuo 0,95 g iki 1,25 g kiekvienam tyrimui.

4.7. Natrio hidroksido tirpalas, apytiksliai 30 % NaOH (d = 1,33), be amoniako.

4.8. Sieros rūgštis: 0,1 N.

4.9. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas: 0,1 N.

4.10. Indikatoriniai tirpalai.

4.10.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml natrio hidroksido 0,1 N tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.10.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas.

0,1 g metilraudonojo ištirpinama 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml ir, jei reikia, perfiltruojama. Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoje pirmiau aprašytojo indikatorinio.

4.11. Virimą stabilizuojančios pemzos granulės, plautos druskos rūgštyje ir iškaitintos.

4.12. Kalio tiocianatas, tinkamas analizei.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Distiliavimo įrenginys, žr. 2.1 metodą „Amoniakinio azoto nustatymas“.

5.2. 500 ml matavimo kolba (pvz., Stohmann).

5.3. Atitinkamo tūrio (300–500 ml) ilgakaklė Kjeldahl kolba.

5.4. 50 ml pipetė.

5.5. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Saugos reikalavimai**

Naudojant amoniakinį sidabro tirpalą reikia užsidėti apsauginius akinius. Kai ant skysčio paviršiaus susidaro plona plėvelė, sumaišius gali įvykti sprogimas. Todėl būtina labai griežtai laikytis saugos reikalavimų.

7.2. **Tirpalo paruošimas analizei**

2,5 g mėginio pasveriama 0,001 g tikslumu ir įdedama į mažą stiklinę grūstuvę. Tris kartus mėginys trinamas su vandeniu, po kiekvieno trynimo vanduo nupilamas į 500 ml Stohmann matavimo kolbą. Mėginys kiekybiškai dedamas į 500 ml Stohmann matavimo kolbą, grūstuvas, grūstuvė ir piltuvas plaunamas vandeniu. Plovimo vandenys supilami į Stohmann matavimo kolbą. Praskiedžiama vandeniu iki 400 ml. Įpilama 15 ml acto rūgšties (4.1). Dvi valandas maišoma rotoriniame maišytuve (5.5).

Praskiedžiama vandeniu iki 500 ml, sumaišoma ir filtruojama.

Analizė turi būti atliekama kuo sparčiau.

7.3. **Tirpalo analizės procedūra**

Į 250 ml laboratorinę stiklinę įpilama 50 ml filtrato.

Silpnai pašarminama pridedant amoniakinio tirpalo (4.2) ir, kad nusėstų geltonos spalvos sidabro cianamido kompleksas, įpilama 30 ml šilto amoniakinio sidabro nitrato (4.3).

Laikoma per naktį, filtruojama, o nuosėdos plaunamos šaltu vandeniu tol, kol jose visiškai nelieka amoniako.

Į Kjeldahl kolbą įdedamas filtras su dar drėgnomis nuosėdomis, pridedama nuo 10 g iki 15 g kalio sulfato (4.5), nurodytas kiekis katalizatoriaus (4.6), 50 ml vandens ir 25 ml koncentruotos sieros rūgšties (4.4).

Kolba su mišiniu, pamažu plakant mišinį, silpnai šildoma, kol mišinys iki pradeda virti. Sustiprinus šildymą verdama tol, kol mišinys praras spalvą arba taps šviesiai žalias.

Verdama valandą, tada atvėsinama.

Skystis kiekybiškai supilamas iš Kjeldahl kolbos į distiliavimo kolbą, įdedamos kelios virimą stabilizuojančios pemzos granules (4.11) ir pripilama vandens apytiksliai iki 350 ml. Išmaišius atšaldoma.

Amoniakas distiliuojamas pagal 2.1 metodo a variantą, įdėjus pakankamai NaOH tirpalo (4.7), kad būtų žymus NaOH perteklius.

7.4. **Tuščiasis bandymas**

Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.5. **Tikrinamasis bandymas**

Prieš atliekant analizę vykdomas tikrinamasis bandymas, kuriuo patikrinama įrenginio kokybė, veikimas ir metodo taikymo tikslumas, naudojant kalio tiocianato (4.12) standartinio tirpalo alikvotinę dalį, turinčią 0,05 g azoto.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Rezultatas išreiškiamas analizuotose trąšose esančio cianamidinio azoto kiekiu (procentais).

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

2.5 metodas

SPEKTROFOTOMETRINIS BIURETO NUSTATYMAS KARBAMIDE

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina biureto nustatymo karbamide procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas tik karbamidui.

3. METODO ESMĖ

Šarminėje terpėje, kurioje yra kalio-natrio tartratas, biuretas ir dvivalentis varis sudaro violetinės spalvos dvivalenčio vario junginį. Tirpalo optinis tankis išmatuojamas esant 546 nm (nanometrų) bangos ilgiui.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo be anglies dioksido ir be bet kurių azoto junginių. Šiam tyrimui ypač svarbi vandens kokybė.

4.1. Metanolis.

4.2. Sieros rūgšties tirpalas, apytiksliai 0,1 N.

4.3. Natrio hidroksido tirpalas, apytiksliai 0,1 N.

4.4. Kalio-natrio tartrato šarminis tirpalas.

40 g natrio hidroksido ištirpinama 500 ml vandens vieno litro matavimo kolboje ir paliekama atvėsti. Pridedama 50 g kalio-natrio tartrato ($NaKC_4H_4O_6$ $4H_2O$). Praskiedžiama iki žymės. Prieš naudojant laikoma 24 valandas.

4.5. Vario sulfato tirpalas.

15 g vario sulfato ($CuSO_4$ $5H_2O$) ištirpinama 500 ml vandens vieno litro matavimo kolboje. Praskiedžiama iki žymės.

4.6. Šviežiai paruoštas standartinis biureto tirpalas.

0,250 g gryno biureto [1] ištirpinus vandenyje 250 ml matavimo kolboje. Praskiedžiama iki 250 ml. 1 ml šio tirpalo yra 0,001 g biureto.

4.7. Indikatorinis tirpalas.

0,1 g metilraudonojo ištirpinama 50 ml 95 % etanolio 100 ml matavimo kolboje ir praskiedžiama vandeniu iki 100 ml. Jei lieka neištirpusių medžiagų, filtruojama.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Spektrofotometras arba fotometras, kurių filtrų jautrumas ir tikslumas būtų toks, kad būtų galima reprodukuoti mažesnius kaip 0,5 % T dydžius [2].

5.2. 100 ml, 250 ml ir 1000 ml matavimo kolbos.

5.3. 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml ir 50 ml matavimo pipetės arba 25 ml biuretė, su padalomis kas 0,05 ml.

5.4. 250 ml laboratorinė stiklinė.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Kalibravimo kreivės parengimas**

0 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml ir 50 ml biureto standartinio tirpalo alikvotinės dalys (4.6) pilamos į septynias 100 ml matavimo kolbas. Praskiedžiama vandeniu apytiksliai iki 50 ml, įlašinamas vienas lašas indikatorinio tirpalo (4.7) ir, jei reikia, neutralizuojama 0,1 N sieros rūgštimi (4.2). Įpilama 20 ml šarminio tartrato tirpalo (4.4) ir dar 20 ml vario sulfato tirpalo (4.5).

[1] Biuretas gali būti iš anksto išplautas amoniako tirpalu (10 %), po to acetonu ir išdžiovintas vakuume.
[2] Žr. 9 punktą.

Pastaba

Šie tirpalai turi būti matuojami dviem tiksliomis biuretėmis arba geriau pipetėmis.

Distiliuotu vandeniu skiedžiama iki 100 ml, sumaišoma ir paliekama 15 minučių esant 30 ± 2 °C temperatūrai.

Naudojant kaip palyginamąjį „0 ml“ biureto tirpalą, išmatuojama kiekvieno tirpalo absorbcija esant 546 nm bangos ilgiui, tinkamo storio kiuvetėse.

Absorbcijos vertė atidedama ordinačių ašyje, o atitinkama biureto masė mg abscisių ašyje, nubrėžiama kalibravimo kreivė.

7.2. **Tirpalo paruošimas analizei**

10 g paruošto mėginio pasveriama 0,001 g tikslumu. 250 ml matavimo kolboje mėginys ištirpinamas 150 ml vandens ir tirpalas praskiedžiamas iki žymės. Jei reikia, filtruojama.

1 pastaba

Jei tiriamame mėginyje yra daugiau kaip 0,015 g amoniakinio azoto, jis ištirpinamas 250 ml tūrio laboratorinėje stiklinėje 50 ml metanolio (4.1). Tirpalas išgarinamas iki 25 ml. Tirpalas kiekybiškai perpilamas į 250 ml matavimo kolbą. Praskiedžiama iki žymės. Jei reikia, filtruojama per sausą rievėtą filtrą į sausą indą.

2 pastaba

Opalescencijos pašalinimas: jei tirpale yra koloidinių medžiagų, filtruojant gali atsirasti sunkumų. Analizuojamas tirpalas šiuo atveju yra ruošiamas taip: analizei paimtas mėginys ištirpinamas 150 ml vandens, įpilama 2 ml druskos rūgšties 1 N tirpalo ir filtruojama Biuchner piltuvu per du plokščius labai tankius filtrus į 250 ml matavimo kolbą. Filtrus praplovus vandeniu praskiedžiama iki žymės. Toliau analizė tęsiama 7.3 punkte aprašomu būdu.

7.3. **Nustatymas**

Pagal numanomą biureto kiekį pipete 25 ml arba 50 ml 7.2 punkte nurodyto tirpalo pilama į 100 ml matavimo kolbą ir, jei reikia, neutralizuojama 0,1 N tirpalais (4.2 ir 4.3), kaip nurodyta, naudojant metilraudonąjį indikatorių ir tokiu pat tikslumu, kaip ir rengiant kalibravimo kreivę, pripilama 20 ml šarminio kalio-natrio tartrato tirpalo (4.4) ir 20 ml vario tirpalo (4.5). Skiedžiama iki žymės, gerai išmaišoma ir laikoma 15 minučių esant 30 ± 2 °C temperatūrai.

Tada atliekami fotometriniai matavimai ir apskaičiuojamas biureto kiekis karbamide.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

kur: C – biureto masė mg, nustatyta pagal kalibravimo kreivę, V – alikvotinės dalies tūris.

$$\% \textit{ Biuretas} = \frac{C \times 2{,}5}{V},$$

9. PRIEDAS

„J_o“ yra kintančios monochromatinės šviesos spinduliuotės (nustatyto bangos ilgio) intensyvumas prieš jam praeinant per skaidrų kūną, o „J“ yra per skaidrų kūną praėjusios monochromatinės šviesos spinduliuotės intensyvumas:

— pralaidumas: $T = \frac{J}{J_o}$

— nepralaidumas: $O = \frac{J_o}{J}$

— optinis tankis: $E = \log O$

— specifinis optinis tankis: $k = \frac{E}{s}$

— specifinio optinio tankio (absorbcijos) koeficientas: $K = \frac{E}{c \times s}$,

kur:

s = sluoksnio storis, cm.

c = koncentracija, mg/l.

k = kiekvienos substancijos specifinis koeficientas pagal *Lambert-Beer* dėsnį.

2.6 metodas

ĮVAIRIŲ FORMŲ AZOTO NUSTATYMAS TIRIAMAJAME TRĄŠŲ MĖGINYJE

2.6.1 metodas

NITRATINIO, AMONIAKINIO, KARBAMIDINIO IR CIANAMIDINIO AZOTO NUSTATYMAS TIRIAMAJAME TRĄŠŲ MĖGINYJE

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina bet kokios vienos azoto formos azoto išskyrimo iš bet kurių azoto junginių procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Bet kurios Direktyvoje 76/116/EEB nurodytos trąšos, kuriose yra įvairių azoto junginių.

3. METODO ESMĖ

3.1. **Bendrasis tirpusis ir netirpusis azotas**

Šis nustatymo būdas taikomas kalcio cianamido turintiems produktams pagal standartinių trąšų sąrašą (Direktyvos 76/116/EEB I priedas).

3.1.1. Jei nitratų nėra, tiriamasis mėginys Kjeldahl metodu tiesiogiai suskaidomas į paprastesnes dalis.

3.1.2. Jei nitratų yra, tiriamasis mėginys Kjeldahl metodu po redukcijos su metaline geležimi ir alavo dichloridu suskaidomas į paprastesnes dalis.

Abiem atvejais amoniakas nustatomas 2.1 metodu.

Pastaba

Jei analizė parodo, kad netirpaus azoto kiekis yra daugiau kaip 0,5, galima daryti išvadą, kad trąšose yra Direktyvos 76/116/EEB sąraše nenurodytų netirpaus azoto junginių.

3.2. **Tirpusis azotas**

Iš skirtingų to paties mėginio tirpalo alikvotinių dalių nustatoma:

3.2.1. bendrojo tirpiojo azoto kiekis:

3.2.1.1. jei nėra nitratų, tiesiogiai suskaidant Kjeldahl metodu;

3.2.1.2. jei yra nitratų, Kjeldahl metodu paimtoji iš mėginio tirpalo alikvotinė dalis suredukuojama Ulsch metodu. Abiem atvejais amoniakas nustatomas 2.1 metodu;

3.2.2. bendrasis tirpusis azotas, išskyrus nitratinį azotą, nustatomas suskaidant Kjeldahl metodu, rūgštinėje terpėje pašalinant nitratinį azotą geležies sulfatu bei nustatant amoniaką 2.1 metodu;

3.2.3. nitratinio azoto kiekis nustatomas apskaičiuojant skirtumą:

3.2.3.1. tarp azoto kiekių, apskaičiuotų pagal šio metodo 3.2.1.2 ir 3.2.2 punktuose aprašytą procedūrą, arba tarp bendrojo tirpiojo azoto (apskaičiuoto pagal šio metodo 3.2.1.2 punkte aprašytą procedūrą) ir amoniakinio azoto ir karbamido organinio azoto sumos (3.2.4 + 3.2.5), jei nėra kalcio cianamido;

3.2.3.2. tarp azoto kiekių, apskaičiuotų pagal šio metodo 3.2.1.2 ir 3.2.2 punktuose aprašytą procedūrą 3.2.1.2 ir 3.2.2 arba tarp 3.2.1.2 ir 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6 sumos, jei yra kalcio cianamido;

3.2.4. amoniakinis azotas:

3.2.4.1. tik esant amoniakinio azoto ir amoniakinio ir nitratinio azoto, taikant 1 metodą;

3.2.4.2. esant karbamidinio azoto ir (arba) cianamidinio azoto, šaltai distiliuojant silpnai pašarmintą tirpalą, amoniakas absorbuojamas standartiniame sieros rūgšties tirpale ir nustatomas 2.1 metodu;

3.2.5. karbamidinis azotas:

3.2.5.1. paveikus ureaze, suskaidoma į amoniaką, kuris yra titruojamas standartiniu druskos rūgšties tirpalu;

arba

3.2.5.2. gravimetrija nusodinant ksanthidroliu: biuretas gali būti nustatomas kartu su karbamidiniu azotu be didesnės paklaidos, nes pastarojo absoliutinė kiekio vertė kompleksinėse trąšose paprastai yra maža;

arba

3.2.5.3. apskaičiuojant skirtumą tarp nustatytų azoto kiekių pagal tokią lentelę:

Atvejis	Nitratinis azotas	Amoniakinis azotas	Cianamidinis azotas	Skirtumas
1	Nėra	Yra	Yra	(3.2.1.1) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	Yra	Yra	Yra	(3.2.2) – (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	Nėra	Yra	Nėra	(3.2.1.1) – (3.2.4.2)
4	Yra	Yra	Nėra	(3.2.2) – (3.2.4.2)

3.2.6. cianamidinis azotas nusodinamas kaip sidabro junginys ir azoto kiekis nuosėdose nustatomas Kjeldahl metodu.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

4.1. Kalio sulfatas, tinkamas analizei.

4.2. Miltelinė geležis, redukuota vandeniliu (nurodytas kiekis geležies turi redukuoti bent 50 mg nitratinio azoto).

4.3. Kalio tiocianatas, tinkamas analizėms.

4.4. Kalio nitratas, tinkamas analizėms.

4.5. Amonio sulfatas, tinkamas analizėms.

4.6. Karbamidas, tinkamas analizėms.

4.7. Skiestoji sieros rūgštis, 1: 1 pagal tūrį.

4.8. Standartinis sieros rūgšties tirpalas: 0,2 N.

4.9. Koncentruoto natrio hidroksido tirpalas. Apytiksliai 30 % (m/V) NaOH, be amoniako.

4.10. Standartinis natrio arba kalio hidroksido tirpalas: 0,2 N, be karbonatų.

4.11. Alavo chlorido tirpalas.

Ištirpinus 120 g $SnCl_2$ $2H_2O$ 400 ml koncentruotos druskos rūgšties (d = 1,18) skiedžiama vandeniu iki vieno litro. Tirpalas turi būti visiškai skaidrus ir paruoštas prieš pat naudojimą.

Pastaba

Būtina patikrinti alavo chlorido redukcinę gebą: 0,5 g $SnCl_2$ $2H_2O$ ištirpinama 2 ml koncentruotos druskos rūgšties (d = 1,18) ir skiedžiama vandeniu iki 50 ml. Tada įdedama 5 g Rochell druskos (kalio-natrio tartrato) ir natrio bikarbonato iki tirpalo šarminės reakcijos su lakmuso popieriumi.

Titruojama jodo 0,1 N tirpalu, naudojant krakmolo tirpalą kaip indikatorinį.

1 ml jodo 0,1 N tirpalo atitinka 0,01128 g $SnCl_2$ $2H_2O$.

Bent 80 % viso taip paruoštame tirpale esančio alavo turi būti dvivalentis. Titravimui turi būti naudojama ne mažiau kaip 35 ml 0,1 N jodo tirpalo.

4.12. Sieros rūgštis (d = 1,84).

4.13. Skiestoji druskos rūgštis: 1:1 pagal tūrį.

4.14. Acto rūgštis: nuo 96 % iki 100 %.

4.15. Sieros rūgšties tirpalas, kuriame yra 30 % H_2SO_4 (m/V).

4.16. Dvivalentis geležies sulfatas: kristalinis, $FeSO_4$ $7H_2O$.

4.17. Standartinis sieros rūgšties tirpalas: 0,1 N.

4.18. Oktilo alkoholis.

4.19. Sotusis kalio karbonato tirpalas.

4.20. Standartinis natrio arba kalio hidroksido tirpalas: 0,1 N (be karbonatų).

4.21. Sotusis bario hidroksido tirpalas.

4.22. Natrio karbonato tirpalas: 10 % (m/V).

4.23. Druskos rūgšties tirpalas: 2 N.

4.24. Standartinis druskos rūgšties tirpalas: 0,1 N.

4.25. Ureazės tirpalas.

Paruošiama 0,5 g aktyviosios ureazės suspensija 100 ml distiliuoto vandens. Naudojant 0,1 N (4.24) druskos rūgštį ir matuojant pH metru tirpalas parūgštinamas iki pH 5,4.

4.26. Ksanthidrolis.

5 % tirpalas etanolyje arba metanolyje (4.31) (analizei netinka produktų tirpalai, iš kurių nusėda daug netirpių medžiagų). Gerai užkimštame butelyje tirpalas tamsoje gali būti laikomas tris mėnesius.

4.27. Vario oksido (CuO) nuo 0,3 g iki 0,4 g vienam nustatymui arba atitinkamai vario sulfato pentahidrato nuo 0,95 g iki 1,25 g vienam nustatymui.

4.28. Virimą stabilizuojančios granulės, plautos druskos rūgštyje ir iškaitintos.

4.29. Indikatoriniai tirpalai.

4.29.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml natrio hidroksido 0,1 N tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.29.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas.

0,1 g metilraudonojo ištirpinama 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml ir, jei reikia, perfiltruojama. Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoj pirmiau aprašytojo indikatorinio tirpalo.

4.30. Indikatorinis popierius.

Lakmuso, bromtimolio mėlynojo arba kiti nuo pH 6 iki pH 8 jautrūs popierėliai.

4.31. Etanolis arba metanolis: 95 % tirpalas.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Distiliavimo įrenginys.

Žr. 2.1 metodą.

5.2. Įrenginys, naudojamas nustatant amoniakinį azotą 7.2.5.3 punkte nurodytu analizės metodu (žr. 6 brėžinį).

Įrenginys sudarytas iš specialios formos indo su šlifuoto stiklo kakleliu ir su šoniniu kakleliu, jungiamojo vamzdelio su purslų gaudykle ir vertikalaus vamzdelio orui įleisti. Su indu vamzdeliai gali būti sujungiami paprastu akytu guminiu kamščiu. Svarbu, kad vamzdelio galas, pro kurį įleidžiamas oras, būtų tinkamos formos, nes oro burbuliukai turi būti labai tolygiai pasiskirstę po visą inde ir absorberyje esantį tirpalą. Geriausiai, kai šie galai yra 20 mm išorinio skersmens, grybo formos, su šešiomis pakraščiais išsidėsčiusiomis 1 mm skylutėmis.

5.3. Karbamidinio azoto nustatymo ureazės metodu (7.2.6.1) įrenginys.

Jį sudaro 300 ml *Erlenmeyer* kolba su dalijamuoju piltuvu ir maža išlakų gaudykle (kaip parodyta 7 brėžinyje).

5.4. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

5.5. pH-metras.

5.6. Džiovinimo spinta su temperatūros reguliatoriumi.

5.7. Stikliniai indai:

— 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml ir 100 ml pipetės,

— 300 ml ir 500 ml ilgakaklės *Kjeldahl* kolbos,

— 100 ml, 250 ml, 500 ml ir 1 000 ml matavimo kolbos,

— tiglis su sukepinamojo stiklo filtru, poringumas nuo 5 μm iki 15 μm,

— grūstuvės.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Bendrojo tirpiojo ir netirpiojo azoto kiekis**

7.1.1. *Kai nėra nitratų*

7.1.1.1. **Skaidymas**

Mėginio dalis, pasverta 0,001 g tikslumu, kurioje yra ne daugiau kaip 100 mg azoto, įdedama į distiliavimo įrenginio (5.1) kolbą. Pridedama nuo 10 g iki 15 g kalio sulfato (4.1), katalizatoriaus (4.27) ir kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28). Po to įpilama 50 ml skiestosios sieros rūgšties (4.7) ir gerai išmaišoma. Palengva šildoma kartkartėmis pamaišant, kol nustos putoti. Tada skystis šildomas taip, kad nuolat virtų, o tirpalui praskaidrėjus virinama dar vieną valandą stebint, kad prie kolbos kraštų nepriliptų organinių medžiagų. Leidžiama atvėsti. Maišant atsargiai įpilama 350 ml vandens. Žiūrima, kad viskas kuo geriau ištirptų. Leidžiama atvėsti ir kolba sujungiama su distiliavimo įrenginiu (5.1).

7.1.1.2. **Amoniako distiliavimas**

Tikslia pipete į įrenginio kolbą rinktuvą pripilama 50 ml standartinio sieros rūgšties 0,2 N tirpalo (4.8). Įlašinama indikatorinio tirpalo (4.29.1 arba 4.29.2). Kondensatoriaus galas turi būti pamerktas į tirpalą bent 1 cm gylyje.

Atsargiai, kad amoniakas neišgaruotų, į distiliavimo kolbą įpilama tiek koncentruoto natrio hidroksido tirpalo (4.9), kad skystis pasidarytų stipriai šarminis (paprastai pakanka 120 ml. Patikrinama įlašinus kelis lašus fenolftaleino. Baigiant distiliuoti kolboje esantis tirpalas turi būti šarminis). Šildymas sureguliuojamas taip, kad per pusvalandį nusidistiliuotų 150 ml. Indikatoriniu popierėliu (4.30) patikrinama, ar distiliavimas baigtas. Jei ne, distiliuojama dar 50 ml ir tikrinama tol, kol indikatorinis popierius rodo, kad papildomo distiliato reakcija yra neutrali (4.30). Tada kolba rinktuvas nuleidžiama, nudistiliuojami dar keli mililitrai ir kondensatoriaus galas praplaunamas. Rūgšties perteklius titruojamas standartiniu kalio arba natrio hidroksido 0,2 N tirpalu (4.10) tol, kol indikatorius pakeičia spalvą.

7.1.1.3. **Tuščiasis bandymas**

Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.1.1.4. **Rezultatų išraiška**

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

kur:

a = standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris ml, sunaudotas tuščiajame bandyme, su pipete įpylus į įrenginio kolbą rinktuvą (5.1) 50 ml standartinio sieros rūgšties 0,2 N tirpalo (4.8),

A = analizei sunaudoto standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris, ml,

M = tiriamojo mėginio masė, gramais.

7.1.2. *Kai yra nitratų*

7.1.2.1. **Tiriamasis mėginys**

Mėginio dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 40 mg nitratinio azoto, pasveriama 0,001 g tikslumu.

7.1.2.2. **Nitratų redukavimas**

Mažoje grūstuvėje tiriamasis mėginys sutrinamas su 50 ml vandens. Naudojant kuo mažiau distiliuoto vandens, supilamas į 500 ml Kjeldahl kolbą. Pridedama 5 g redukuotos geležies (4.2) ir 50 ml alavo chlorido tirpalo (4.11). Suplakus paliekama stovėti pusvalandį, praėjus 10 ir 20 min. pamaišoma.

7.1.2.3. **Skaidymas Kjeldahl metodu**

Įpilama 30 ml sieros rūgšties (4.12), įdedama 5 g kalio sulfato (4.1), tam tikras kiekis katalizatoriaus (4.27) ir kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28). Kolbą truputį pakreipus nestipriai šildoma. Šildymą palaipsniui stiprinant ir tirpalą dažnai suplakant, mišinys suspenduojamas: skystis patamsėja, vėliau paskaidrėja ir susidaro gelsvai žalsva bevandenė geležies sulfato suspensija. Skysčiui praskaidrėjus virinama dar vieną valandą. Leidžiama atvėsti. Tirpalas iš kolbos atsargiai supilamas į nedidelį kiekį vandens ir pamažu įpilama dar 100 ml vandens. Išmaišius tirpalas iš kolbos supilamas į 500 ml matavimo kolbą. Praskiedžiama vandeniu iki žymės. Išmaišoma. Filtruojama per sausą filtrą į sausą indą.

7.1.2.4. **Tirpalo analizės procedūra**

Alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 100 mg azoto, pipete supilama į distiliavimo įrenginio kolbą (5.1). Distiliuotu vandeniu atskiedžiama iki 350 ml, įdedamos kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28), kolba sujungiama su distiliavimo įrenginiu ir bandymas tęsiamas, kaip aprašyta 7.1.1.2 punkte.

7.1.2.5. **Tuščiasis bandymas**

Žr. 7.1.1.3 punktą.

7.1.2.6. **Rezultatų išraiška**

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

kur:

a = standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris, ml, naudotas tuščiajame bandyme, su pipete įpylus į įrenginio kolbą rinktuvą (5.1) 50 ml standartinio sieros rūgšties 0,2 N tirpalo (4.8),

A = analizei sunaudoto standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris, ml,

M = pagal 7.1.2.4 punktą paimtoje alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais.

7.2. Tirpusis azotas

7.2.1. *Tiriamojo tirpalo paruošimas*

Pasveriama 10 g mėginio 1 mg tikslumu ir įdedama į 500 ml matavimo kolbą.

7.2.1.1. **Jei trąšose nėra cianamidinio azoto**

Į kolbą įpilama 50 ml vandens ir 20 ml skiestosios druskos rūgšties (4.13). Suplakus laikoma tol, kol nustoja skirtis anglies dioksidas. Tada įpilama 400 ml vandens ir rotoriniame maišytuve pusvalandį maišoma (5.4). Praskiedus vandeniu iki reikiamo tūrio, išmaišoma ir filtruojama per sausą filtrą į sausą indą.

7.2.1.2. **Jei trąšose yra cianamidinio azoto**

Į kolbą įpilama 400 ml vandens ir keli lašai metilraudonojo (4.29.2). Jei reikia, parūgštinamas acto rūgštimi (4.14). Įpilama 15 ml acto rūgšties (4.14). Dvi valandas maišoma rotoriniame maišytuve (5.4). Jei reikia, maišant tirpalas dar kartą parūgštinamas acto rūgštimi (4.14). Praskiedžiama vandeniu iki reikiamo tūrio, išmaišoma, tučtuojau filtruojama per sausą filtrą į sausą indą ir tuoj pat nustatomas cianamidinio azoto kiekis.

Abiem atvejais paruošus tirpalus tą pačią dieną reikia nustatyti įvairias tirpias azoto formas, pradedant cianamidiniu azotu ir karbamidiniu azotu, jei jų yra.

7.2.2. *Bendrasis tirpusis azotas*

7.2.2.1. **Jei nėra nitratų**

Į 300 ml Kjeldahl kolbą pipete įpilama tiriamojo tirpalo, paruošto pagal šio metodo 7.2.1.1 arba 7.2.1.2 punktuose aprašytas procedūras, alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 100 mg azoto. Pridedama 15 ml koncentruotos sieros rūgšties (4.12), taip pat 0,4 g vario oksido arba 1,25 g vario sulfato (4.27) ir kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28). Iš pradžių šildoma nestipriai, kad prasidėtų skaidymas, paskui temperatūra padidinama, kol skystis taps bespalvis arba truputį žalsvas ir aiškiai bus matyti balti dūmai. Atvėsęs tirpalas supilamas į distiliavimo kolbą, atskiedžiamas vandeniu iki 500 ml ir įdedamos kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28). Kolba sujungiama su distiliavimo įrenginiu (5.1) ir analizė tęsiama, kaip aprašyta 7.1.1.2 punkte.

7.2.2.2. **Jei yra nitratų**

Į 500 ml tūrio Erlenmeyer kolbą tikslia pipete supilama analizuojamojo tirpalo (7.2.1.1 arba 7.2.1.2) alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 40 mg nitratinio azoto. Šioje analizės stadijoje bendrojo azoto kiekis nėra svarbus. Pridedama 10 ml 30 % sieros rūgšties (4.15), įdedama 5 g redukuotos geležies (4.2) ir Erlenmeyer kolba tučtuojau uždengiama laikrodiniu stiklu. Nestipriai šildoma, kol reakcija tampa nuostovi, bet ne greita. Tada nustojama šildyti ir kolba laikoma kambario temperatūroje bent tris valandas. Plaunant vandeniu skystis kiekybiškai supilamas į 250 ml matavimo kolbą, neištirpusi geležis paliekama. Praskiedžiama vandeniu iki žymės. Gerai išmaišius alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 100 mg azoto, tikslia pipete supilama į 300 ml Kjeldahl kolbą. Pridedama 15 ml koncentruotos sieros rūgšties (4.12), taip pat 0,4 g vario oksido arba 1,25 g vario sulfato (4.27), kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28). Iš pradžių šildoma nestipriai, kad prasidėtų skaidymas, temperatūra padidinama ir šildoma tol, kol skystis taps bespalvis arba truputį žalsvas ir aiškiai bus matyti balti dūmai. Atvėsęs tirpalas kiekybiškai supilamas į distiliavimo kolbą, atskiedžiamas vandeniu iki 500 ml įdedamos kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28). Kolba sujungiama su distiliavimo įrenginiu (5.1) ir analizė tęsiama kaip aprašyta 7.1.1.2 punkte.

7.2.2.3. **Tuščiasis bandymas**

Žr. 7.1.1.3 punktą.

7.2.2.4. **Rezultatų išraiška**

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

kur:

a = standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris, ml, sunaudotas tuščiajame bandyme, supylus į įrenginio kolbą rinktuvą (5.1) 50 ml standartinio sieros rūgšties 0,2 N tirpalo (4.8),

A = analizei sunaudoto standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris, ml,

M = pagal 7.2.2.1 ir 7.2.2.2 punktą paimtoje alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais.

7.2.3. *Bendrasis tirpusis azotas, išskyrus nitratinį*

Į 300 ml Kjeldahl kolbą tikslia pipete supilama tiriamojo tirpalo (7.2.1.1 arba 7.2.1.2) alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 50 mg azoto, kurį reikia nustatyti. Atskiedžiama vandeniu iki 100 ml, įdedama 5 g geležies sulfato (4.16), įpilama 20 ml koncentruotos sieros rūgšties (4.1) ir įmetamos kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28). Iš pradžių šildoma nestipriai, paskui temperatūra keliama tol, kol pasirodys balti dūmai. Šildymas tęsiamas 15 minučių. Nustojus šildyti, įdedama vario oksido (4.27) katalizatoriaus ir laikoma esant tokiai temperatūrai, kad dar 10–15 min. skirtųsi balti dūmai. Atvėsinus Kjeldahl kolbos tirpalas kiekybiškai supilamas į įrenginio distiliavimo kolbą (5.1). Praskiedžiama vandeniu iki 500 ml, įdedamos kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28). Kolba sujungiama su distiliavimo įrenginiu ir bandymas tęsiamas, kaip aprašyta 7.1.1.2 punkte.

7.2.3.1. **Tuščiasis bandymas**

Žr. 7.1.1.3 punktą.

7.2.3.2. **Rezultatų išraiška**

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

kur:

a = standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris, ml, sunaudotas tuščiajame bandyme, supylus į įrenginio rinktuvą (5.1) 50 ml standartinio sieros rūgšties 0,2 N tirpalo (4.8),

A = analizei sunaudoto standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris, ml,

M = analizei paimtoje alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais.

7.2.4. *Nitratinis azotas*

7.2.4.1. **Jei nėra kalcio cianamido**

Nustatomas apskaičiavus skirtumą tarp rezultatų, gautų atlikus 7.2.2.4 ir 7.2.3.2 ir (arba) 7.2.2.4 punktuose nurodytas analizes, ir rezultatų, gautų atlikus 7.2.5.2 arba 7.2.5.5 ir 7.2.6.3, arba 7.2.6.5, arba 7.2.6.6 punktuose nurodytas analizes, sumos.

7.2.4.2. **Jei yra kalcio cianamido**

Nustatomas apskaičiavus skirtumą tarp rezultatų, gautų atlikus 7.2.2.4 ir 7.2.3.2 punktuose nurodytas analizes, ir rezultatų, gautų atlikus 7.2.2.4 punkte nurodytą analizę, bei rezultatų, gautų atlikus 7.2.5.5, 7.2.6.3 arba 7.2.6.5, arba 7.2.6.6, ir 7.2.7 punktuose nurodytas analizes, sumos.

7.2.5. *Amoniakinis azotas*

7.2.5.1. **Tiktai tada, kai yra amoniakinio azoto bei amoniakinio ir nitratinio azoto**

Į distiliavimo įrenginio kolbą (5.1) tikslia pipete supilama analizuojamojo tirpalo (7.2.1.1) alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 100 mg amoniakinio azoto. Skiedžiama vandeniu iki 350 ml, įmetamos kelios virimą stabilizuojančios granulės (4.28), kad būtų lengviau virinti. Kolba sujungiama su distiliavimo įrenginiu, įpilama 20 ml natrio hidroksido tirpalo (4.9) ir distiliuojama kaip aprašyta 7.1.1.2 punkte.

7.2.5.2. **Rezultatų išraiška**

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

kur:

a = standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris, ml, sunaudotas tuščiajame bandyme, supylus į įrenginio rinktuvą (5.1) 50 ml standartinio sieros rūgšties 0,2 N tirpalo (4.8),

A = analizei sunaudoto standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo tūris, ml,

M = analizei paimtoje alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais,

7.2.5.3. **Jei yra karbamidinio ir (arba) cianamidinio azoto**

Į sausą įrenginio (5.2) kolbą tikslia pipete supilama analizuojamojo tirpalo (7.2.1.1 arba 7.2.1.2) alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 20 mg amoniakinio azoto. Tada surenkamas įrenginys. Į 300 ml tūrio *Erlenmeyer* kolbą rinktuvą pipete supilama 50 ml sieros rūgšties standartinio 0,1 N tirpalo (4.17) ir tiek distiliuoto vandens, kad tirpalas apsemtų 5 cm dujų įleidimo vamzdelio. Per šoninį kolbos kaklelį įpilama distiliuoto vandens iki 50 ml tūrio. Sumaišoma. Kad tirpalas reakcijos metu neputotų, įlašinama keli lašai oktilo alkoholio (4.18). Tada, įpylus 50 ml prisotinto kalio karbonato tirpalo (4.19), tirpalas pašarminamas ir iškart pradedama šalinti iš šaltos suspensijos išsiskyrusį amoniaką. Tam reikalinga stipri (maždaug 3 l/min.) oro srovė, išvalyta iš anksto perleidus ją per Drechsel'io indus, viename iš kurių įpilta skiestosios sieros rūgšties, o kitame – skiestojo natrio hidroksido. Vietoje suslėgto oro bandymą galima atlikti vakuume (naudojant vandens siurblį), jei dujų įleidimo vamzdelis pakankamai sandariai sujungtas su indu, kuriame regeneruojamas amoniakas, ir nepraleidžia oro. Paprastai amoniakas visiškai pašalinamas per tris valandas. Nepaisant to, rekomenduojama patikrinti, pakeičiant kolbą rinktuvą. Bandymą baigus kolba rinktuvas atjungiama nuo įrenginio, vamzdelio galas ir kolbos šonai praplaunami nedideliu kiekiu distiliuoto vandens. Rūgšties perteklius titruojamas standartiniu natrio hidroksido 0,1 N (4.20) tirpalu, kol indikatorius pasidaro pilkas (4.29.1).

7.2.5.4. **Tuščiasis bandymas**

Žr. 7.1.1.3 punktą.

7.2.5.5. **Rezultatų išraiška**

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

kur:

a = standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,1 N tirpalo tūris, ml, sunaudotas tuščiajame bandyme, į 300 ml Erlenmeyer kolbą rinktuvą (5.2) pripylus 50 ml sieros rūgšties standartinio 0,1 N tirpalo (4.17),

A = analizei suvartoto standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,1 N tirpalo tūris, ml,

M = analizei paimtoje alikvotinėje dalyje esančio mėginio masė, gramais.

7.2.6. *Karbamidinis azotas*

7.2.6.1. **Ureazės metodas**

Į 500 ml matavimo kolbą tikslia pipete supilama analizuojamojo tirpalo (7.2.1.1 arba 7.2.1.2) alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 250 mg karbamidinio azoto. Kad nusėstų fosfatai, pilama sočiojo bario hidroksido tirpalo (4.21) tol, kol nuosėdos nebekrenta. 10 % natrio karbonato tirpalu (4.22) pašalinamas bario jonų (ir ištirpusių kalcio jonų) perteklius.

Leidžiama nusistoti ir patikrinama, ar nuosėdos nebeiškrenta. Praskiedžiama iki žymės, išmaišoma ir filtruojama per rievėtą filtrą. Į įrenginio 300 ml Erlenmeyer kolbą (5.3) pipete supilama 50 ml filtrato. Matuojant pH-metru filtratas rūgštinamas 2 N druskos rūgštimi (4.23) iki pH 3 (5.5). Tada 0,1 N natrio hidroksidu (4.20) pH padidinamas iki 5,4.

Kad skaidant ureazės metodu amoniakas neišgaruotų, Erlenmeyer kolba užkemšama kamščiu, į kurį įstatytas lašinamasis piltuvas ir maža išlakų gaudyklė, kurioje yra tiksliai 2 ml standartinio druskos rūgšties 0,1 N tirpalo (4.24). Į lašinamąjį piltuvą įpilama 20 ml ureazės tirpalo (4.25), supilama į kolbą ir laikoma vieną valandą 20–25 °C temperatūroje. Tada pipete į lašinamąjį piltuvą įpilama 25 ml standartinio druskos rūgšties 0,1 N tirpalo (4.24), palaukiama, kol jis subėgs į tirpalą, ir piltuvas praplaunamas nedideliu vandens kiekiu. Lygiai taip pat kiekybiškai perpilamas ir išlakų gaudyklės tirpalas į Erlenmeyer kolboje esantį tirpalą. Matuojant pH-metru rūgšties perteklius nutitruojamas standartiniu natrio hidroksido 0,1 N tirpalu (4.20) iki pH 5,4.

7.2.6.2. **Tuščiasis bandymas**

Žr. 7.1.1.3 punktą.

7.2.6.3. **Rezultatų išraiška**

$$\%\ \mathrm{N}\ (\textit{karbamidinis}) = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M},$$

kur:

a = standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,1 N tirpalo tūris, ml, sunaudotas tuščiajam bandymui, vykdytam tokiomis pat sąlygomis kaip ir analizė,

A = analizei sunaudotas standartinio natrio arba kalio hidroksido 0,1 N tirpalo tūris, ml,

M = analizei paimtoje alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais.

Pastabos

1. Nusodinus bario hidroksidą ar natrio karbonatą, pripilama iki žymės, tirpalas filtruojamas ir neutralizuojamas kaip galima sparčiau.

2. Titruojant taip pat gali būti naudojamas indikatorius (4.29.2), tačiau yra sunkiau stebėti bandymo pabaigos momentą.

7.2.6.4. **Gravimetrinis metodas, nusodinant ksanthidroliu**

Į 250 ml laboratorinę stiklinę tikslia pipete supilama analizuojamojo tirpalo (7.2.1.1 arba 7.2.1.2) alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 20 mg karbamido. Įlašinama 40 ml acto rūgšties (4.14). Vieną minutę maišoma stikline lazdele, paskui paliekama penkias minutes, kad nusėstų nuosėdos. Per plokščią filtrą perfiltruojama į 100 ml laboratorinę stiklinę, perplaunama keliais mililitrais acto rūgšties (4.14), tada lašas po lašo sulašinama į filtratą 10 ml ksanthidrolio (4.26) nuolat maišant stikline lazdele. Laikoma, kol atsiras nuosėdų, tada vėl maišoma vieną dvi minutes. Laikoma pusantros valandos. Filtruojama per stiklinį filtravimo tiglį, kuris prieš tai buvo išdžiovintas ir pasvertas, lengvai paspaudžiant nuosėdas. Tris kartus perplaunama 5 ml etanoliu (4.31), nesistengiant pašalinti visos acto rūgšties. Filtravimo tiglis su nuosėdomis dedamas į džiovinimo spintą ir valandą kaitinama 130 °C temperatūroje (bet ne aukštesnėje kaip 145 °C). Atvėsinama eksikatoriuje ir pasveriama.

7.2.6.5. **Rezultatų išraiška**

$$\%\ \mathrm{N}\ \textit{Karbamidinis} + \textit{biuretas} = \frac{6{,}67 \times m_1}{M_2},$$

kur:

m_1 = gautų nuosėdų masė, gramais,

M_2 = nustatymui paimtoje alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais.

Rezultatas patikslinamas pagal tuščiojo bandymo rezultatus. Biuretas gali būti nustatomas su karbamidiniu azotu be didesnės paklaidos, kadangi pastarojo absoliuti kiekio vertė kompleksinėse trąšose būna nedidelė.

7.2.6.6. **Diferencinis metodas**

Karbamidinis azotas gali būti nustatomas apskaičiavus šioje lentelėje nurodytus azoto kiekių skirtumus:

Atvejis	Nitratinis azotas	Amoniakinis azotas	Cianamidinis azotas	Karbamidinis azotas
1	Nėra	Yra	Yra	(7.2.2.4) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	Yra	Yra	Yra	(7.2.3.2) – (7.2.5.5 + 7.2.7)
3	Nėra	Yra	Nėra	(7.2.2.4) – (7.2.5.5)
4	Yra	Yra	Nėra	(7.2.3.2) – (7.2.5.5)

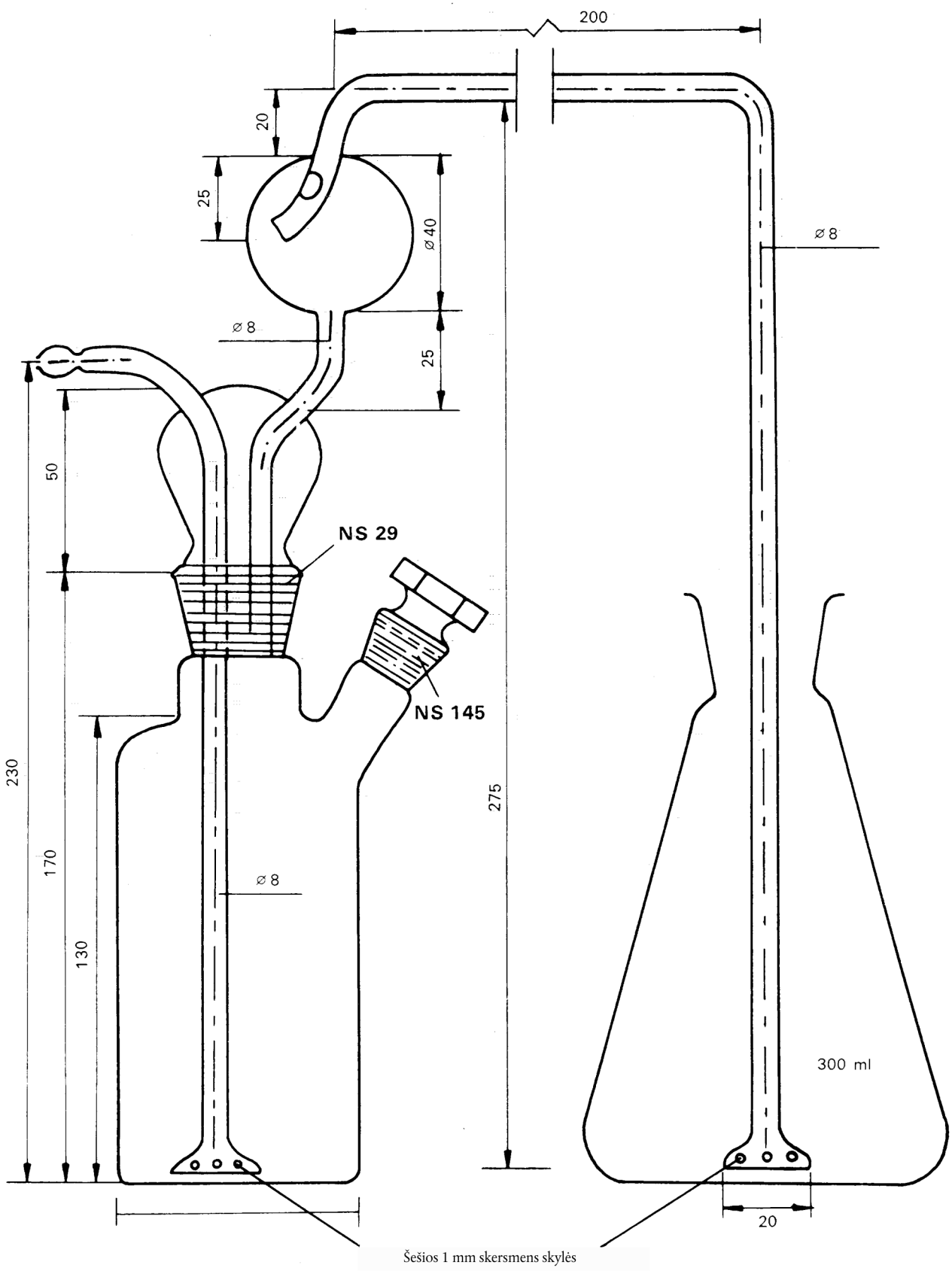
7.2.7. *Cianamidinis azotas*

Filtrato (7.2.1.2) alikvotinė dalis, kurioje yra nuo 10 mg iki 30 mg cianamidinio azoto, supilama į 250 ml laboratorinę stiklinę. Analizė tęsiama pagal 2.4 metode aprašytą procedūrą.

8. REZULTATŲ TIKRINIMAS

8.1. Tiesiogiai pasvertame mėginyje nustatytas (7.1) bendrojo azoto kiekis kai kada gali skirtis nuo bendrojo tirpiojo azoto kiekio (7.2.2). Tačiau skirtumas neturėtų būti didesnis kaip 0,5 %. Jei taip nėra, trąšose yra tokių netirpių azoto junginių, kurie neįtraukti į Direktyvos 76/116/EEB sąrašą.

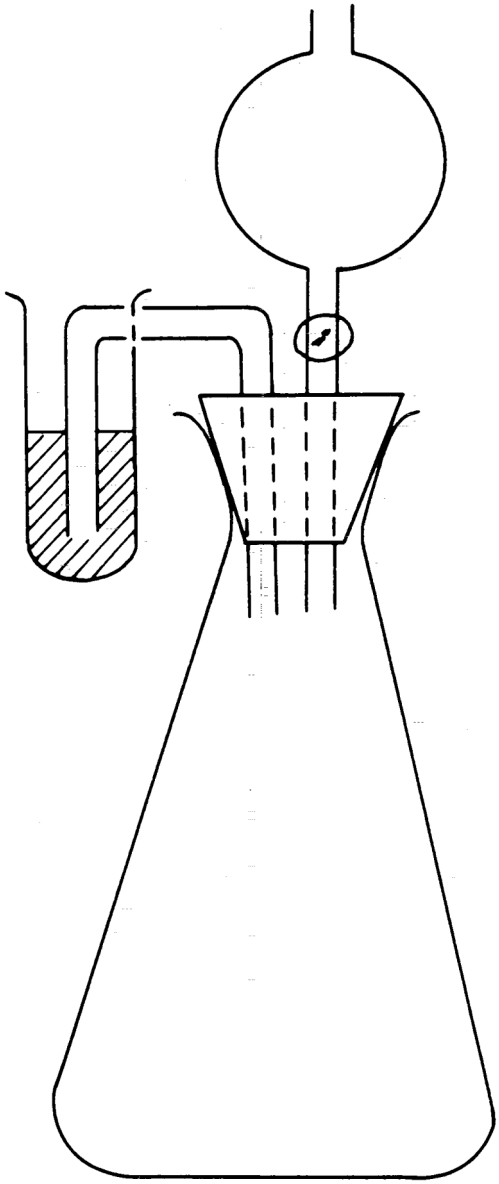
8.2. Prieš kiekvieną analizę naudojant standartinį tirpalą, turintį įvairių azoto formų junginių panašiomis proporcijomis kaip ir tiriamajame mėginyje, patikrinama įrenginio kokybė ir ar tiksliai taikomas metodas. Šis standartinis tirpalas paruošiamas iš kalio tiocianato (4.3), kalio nitrato (4.4), amonio sulfato (4.5) ir karbamido (4.6) standartinių tirpalų.



6 paveikslas

Amoniakinio azoto nustatymo įrenginys

(7.2.5.3)



7 paveikslas

Karbamidinio azoto nustatymo įrenginys

(7.2.6.1)

2.6.2 metodas

AZOTO NUSTATYMAS TRĄŠOSE, TURINČIOSE TIK NITRATINĮ, AMONIAKINĮ IR KARBAMIDINĮ AZOTĄ

1. TIKSLAS

Šis dokumentas apibūdina supaprastintą įvairių azoto formų nustatymo trąšose, turinčiose tik nitratinį, amoniakinį ir karbamidinį azotą, procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas visoms Direktyvoje 76/116/EEB nurodytoms trąšoms, kuriose yra nitratinio, amoniakinio ir karbamidinio azoto.

3. METODO ESMĖ

Su to paties mėginio tirpalo skirtingo tūrio dalimis atliekamos toliau nurodytos analizės:

3.1. bendrasis tirpusis azoto kiekis nustatomas:

3.1.1. jei nėra nitratų, tiesiogiai suskaidant *Kjeldah* metodu;

3.1.2. jei yra nitratų, redukuojant *Ulsch* metodu ir po to suskaidant *Kjeldahl* metodu. Amoniakas abiem atvejais nustatomas 2.1 metodu;

3.2. bendrasis tirpusis azotas, išskyrus nitratinį azotą, – suskaidant *Kjeldahl* metodu, prieš tai geležies sulfatu pašalinus iš rūgštinės terpės nitratinį azotą bei amoniaką nustatant 2.1 metodu;

3.3. nitratinis azotas – apskaičiavus skirtumą tarp pagal šio metodo 3.1.2 ir 3.2 punktuose aprašytą procedūrą nustatytų azoto kiekių arba tarp bendrojo tirpiojo azoto kiekio (3.1.2) ir amoniakinio azoto bei karbamidinio azoto kiekio sumos, (3.4 + 3.5);

3.4. amoniakinis azotas – šaltai distiliuojant silpnai pašarminus. Amoniakas renkamas sieros rūgšties tirpale ir nustatomas 2.1 metodu;

3.5. karbamidinis azotas, nustatytas:

3.5.1. išskiriant amoniaką paveikus ureaze, kuris nustatomas titruojant standartiniu druskos rūgšties tirpalu;

3.5.2. gravimetrine analize nusodinant ksanthidroliu: nusodintas biuretas gali būti nustatomas su karbamidiniu azotu be didesnės paklaidos, nes pastarojo absoliutus dydis kompleksinėse trąšose būna paprastai mažas;

3.5.3. apskaičiuojant azoto kiekių skirtumą pagal šią lentelę:

Atvejis	Nitratinis azotas	Amoniakinis azotas	Skirtumas
1	Nėra	Yra	(3.1.1) – (3.4)
2	Yra	Yra	(3.2) – (3.4)

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

4.1. Kalio sulfatas, tinkamas analizėms.

4.2. Geležis, redukuota vandeniliu (nurodytas kiekis geležies turi redukuoti bent 50 mg nitratinio azoto), tinkama analizėms.

4.3. Kalio nitratas, tinkamas analizėms.

4.4. Amonio sulfatas, tinkamas analizėms.

4.5. Karbamidas, tinkamas analizėms.

4.6. Sieros rūgšties tirpalas: 0,2 N.

4.7. Koncentruoto natrio hidroksido tirpalas. 30 % (m/V) NaOH tirpalas vandenilyje, be amoniako.

4.8. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas: 0,2 N, be karbonatų.

4.9. Sieros rūgšties tankis (d_{20} = 1,84).

4.10. Skiestoji druskos rūgštis: 1: 1 pagal tūrį.

4.11. Acto rūgštis: nuo 96 % iki 100 %.

4.12. Sieros rūgšties tirpalas, apytiksliai 30 % H_2SO_4 (m/V) tirpalas, be amoniako.

4.13. Dvivalentis geležies sulfatas: kristalinis, $FeSO_4$ $7H_2O$.

4.14. Titruotasis sieros rūgšties tirpalas: 0,1 N.

4.15. Oktilo alkoholis.

4.16. Sotusis kalio karbonato tirpalas.

4.17. Natrio arba kalio hidroksido tirpalas: 0,1 N.

4.18. Sotusis bario hidroksido tirpalas.

4.19. Natrio karbonato tirpalas: 10 % (m/V).

4.20. Druskos rūgšties tirpalas: 2 N.

4.21. Druskos rūgšties tirpalas: 0,1 N.

4.22. Ureazės tirpalas.

0,5 g aktyviosios ureazės suspensija pagaminama 100 ml distiliuoto vandens ir naudojant 0,1 N druskos rūgšties tirpalą (4.21), matuojant pH-metru, parūgštinama iki pH 5,4.

4.23. Ksanthidrolis.

5 % etanolio arba metanolio tirpalas (4.28) (nenaudoti produktų, turinčių daug netirpių medžiagų). Gerai užkimštame butelyje, tamsioje vietoje tirpalas gali būti laikomas tris mėnesius.

4.24. Katalizatorius.

Vario oksidas (CuO): nuo 0,3 g iki 0,4 g vienam nustatymui arba ekvivalentiškas kiekis vario sulfato $CuSO_4$ $5H_2O$ nuo 0,95 g iki 1,25 g vienam nustatymui.

4.25. Pemzos granulės, nuplautos druskos rūgštyje ir iškaitintos.

4.26. Indikatoriniai tirpalai.

4.26.1. Mišrusis indikatorinis tirpalas.

A tirpalas: 1 g metilraudonojo ištirpinama 37 ml natrio hidroksido 0,1 N tirpalo ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

B tirpalas: 1 g metileno mėlynojo ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama vandeniu iki 1 l.

Sumaišoma viena dalis A tirpalo su dviem dalimis B tirpalo.

Rūgščiajame tirpale šio indikatoriaus spalva yra violetinė, neutraliame – pilka, o šarminiame – žalia. Naudojama 0,5 ml (10 lašų) šio indikatorinio tirpalo.

4.26.2. Metilraudonojo indikatorinis tirpalas.

0,1 g metilraudonojo ištirpinama 50 ml 95 % etanolio. Praskiedžiama vandeniu iki 100 ml ir, jei reikia, perfiltruojama. Šis indikatorinis tirpalas gali būti naudojamas (keturi penki lašai) vietoj pirmiau aprašytojo indikatorinio tirpalo.

4.27. Indikatorinis popierius.

Lakmuso, bromtimolio mėlynojo.

4.28. Etanolis arba metanolis: 95 % (m/V).

5. ĮRENGINIAI

5.1. Distiliavimo įrenginys.

Žr. 2.1 metodą.

5.2. Įrenginys, naudojamas nustatant amoniakinį azotą (7.5.1).

Žr. 2.6.1 metodo 6 brėžinį.

5.3. Įrenginys karbamidiniam azotui nustatyti ureazės metodu (7.6.1).

Žr. 2.6.1 metodo 7 brėžinį.

5.4. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

5.5. pH-metras.

5.6. Stikliniai indai:

— 2 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml ir 100 ml tiksliosios pipetės,

— 300 ml ir 500 ml ilgakaklės Kjeldahl'io kolbos,

— 100 ml, 250 ml, 500 ml ir 1 000 ml matavimo kolbos,

— tiglis su sukepinamojo stiklo filtru, poringumas nuo 5 μm iki 15 μm,

— grūstuvė.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Tirpalo paruošimas analizei**

10 g mėginio pasveriama 1 mg tikslumu ir suberiama į 500 ml matavimo kolbą. Įpilama 50 ml vandens ir 20 ml skiestosios druskos rūgšties (4.10). Maišoma plakant ir paliekama stovėti tol, kol nebesiskirs CO_2. Įpilama 400 ml vandens ir pusvalandį maišoma plakant, skiedžiama vandeniu iki žymės, sumaišoma, filtruojama sausu filtru į sausą indą.

7.2. **Bendrasis azotas**

7.2.1. *Jei nėra nitratų*

Į 300 ml Kjeldahl'io kolbą pipete supilama tiriamojo tirpalo (7.1) dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 100 mg azoto. Pridedama 15 ml koncentruotos sieros rūgšties (4.9), taip pat 0,4 g vario oksido arba 1,25 g vario sulfato (4.24) ir kelios stiklo granulės virimui stabilizuoti. Iš pradžių šildoma vidutinišku stiprumu, kad prasidėtų reakcija, paskui temperatūra padidinama ir šildoma tol, kol skystis tampa bespalvis arba šiek tiek žalsvas ir skiriasi aiškiai matomi balti dūmai. Atvėsęs tirpalas perpilamas į distiliavimo kolbą, atskiedžiamas vandeniu apytiksliai iki 500 ml ir įdedamos kelios pemzos granulės (4.25). Kolba sujungiama su distiliavimo įrenginiu (5.1) ir analizė tęsiama, kaip aprašyta 2.6.1 metodo 7.1.1.2 punkte.

7.2.2. *Jei yra nitratų*

Į 500 ml tūrio *Erlenmeyer* kolbą tikslia pipete supilama tiriamojo tirpalo (7.1) dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 40 mg nitratinio azoto. Šioje analizės stadijoje bendrojo azoto kiekis nėra svarbus. Pridedama 10 ml 30 % sieros rūgšties (4.12), 5 g redukuotos geležies (4.2) ir tuoj pat *Erlenmeyer* kolba uždengiama laikrodiniu stiklu. Nestipriai šildoma, kol reakcija suaktyvės, bet nebus ypač stipri. Nustojus šildyti kolba laikoma kambario temperatūroje bent tris valandas. Tirpalas kiekybiškai perpilamas į 250 ml matavimo kolbą, neištirpusi geležis paliekama. Praskiedžiama vandeniu iki žymės. Kruopščiai sumaišoma. Tirpalo dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 100 mg azoto, tikslia pipete perpilama į 300 ml Kjeldahl'io kolbą,. Pridedama 15 ml koncentruotos sieros rūgšties (4.9), taip pat 0,4 g vario oksido arba 1,25 g vario sulfato (4.24) ir kelios stiklo granulės virimui stabilizuoti. Iš pradžių šildoma nestipriai, kad prasidėtų reakcija, po to stipriau, kol skystis taps bespalvis arba šiek tiek žalsvas ir aiškiai bus matyti išsiskiriantys balti dūmai. Atvėsęs tirpalas kiekybiškai perpilamas į distiliavimo kolbą, atskiedžiamas vandeniu apytiksliai iki 500 ml ir įdedamos kelios pemzos granulės (4.25). Kolba sujungiama su distiliavimo įrenginiu (5.1) ir analizė tęsiama, kaip aprašyta 2.6.1 metodo 7.1.1.2 punkte.

7.2.3. *Tuščiasis bandymas*

Tokiomis pat sąlygomis atliekama ta pati tirpalo analizės procedūra be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.2.4. *Rezultatų išraiška*

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

kur:

a = titruotasis natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo (4.8) tūris, ml, sunaudotas tuščiajam bandymui, supylus į įrenginio kolbą rinktuvą 50 ml sieros rūgšties titruotojo 0,2 N tirpalo (4.6),

A = analizei sunaudoto natrio arba kalio hidroksido titruotojo 0,2 N tirpalo (4.8) tūris, ml,

M = alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais (7.2.1 arba 7.2.2).

7.3. **Bendrasis tirpusis azotas, išskyrus nitratinį azotą**

7.3.1. *Tirpalo analizės procedūra*

Į 300 ml Kjeldahl kolbą tikslia pipete supilama tiriamojo tirpalo (7.1) dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 50 mg azoto, kurį reikia nustatyti. Skiedžiama vandeniu iki 100 ml, pridedama 5 g geležies sulfato (4.13), 20 ml koncentruotos sieros rūgšties (4.9) ir kelios stiklo granulės virimui stabilizuoti. Iš pradžių šildoma nestipriai, paskui temperatūra padidinama ir šildoma, kol pasirodys balti dūmai. Leidžiama reakcijai vykti 15 minučių. Nustojus šildyti, įdedama 0,4 g vario oksido arba 1,25 g vario sulfato (4.24) katalizatoriaus. Vėl šildoma 10–15 min., kad išsiskirtų balti dūmai. Atvėsęs tirpalas iš Kjeldahl kolbos kiekybiškai perpilamas į įrenginio distiliavimo kolbą (5.1). Skiedžiama vandeniu iki 500 ml, įdedamos kelios pemzos granulės (4.2). Kolba sujungiama su distiliavimo įrenginiu ir analizė tęsiama, kaip aprašyta 2.6.1 metodo 7.1.1.2 punkte.

7.3.2. *Tuščiasis bandymas*

Žr. 7.2.3.

7.3.3. *Rezultatų išraiška*

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

kur:

a = titruotasis natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo (4.8) tūris, ml, sunaudotas tuščiajam bandymui, pripylus į įrenginio kolbą rinktuvą (4.8) 50 ml titruotojo sieros rūgšties 0,2 N tirpalo (4.6),

A = analizei sunaudoto titruotojo natrio arba kalio hidroksido 0,2 N tirpalo (4.8) tūris, ml,

M = analizei paimtoje alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais.

7.4. **Nitratinis azotas**

Nitratinio azoto kiekis nustatomas apskaičiuojant skirtumus:

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.3),

arba

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.5),

arba

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.6).

7.5. **Amoniakinis azotas**

7.5.1. *Tirpalo analizės procedūra*

Į sausą įrenginio kolbą (5.2) tikslia pipete supilama tiriamojo tirpalo (7.1) dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 20 mg amoniakinio azoto. Prijungiamas įrenginys. Pipete supilama į 300 ml tūrio Erlenmeyer kolbą rinktuvą tiksliai 50 ml sieros rūgšties titruotojo 0,1 N tirpalo (4.14) ir tiek distiliuoto vandens, kad skystis apsemtų apytiksliai 5 cm dujų įleidimo vamzdelio virš angos. Pro šoninį reakcijos kolbos kaklelį įpilama distiliuoto vandens apytiksliai iki 50 ml tūrio. Paplakama. Kad leidžiant dujas neputotų, įlašinami keli lašai oktilo alkoholio (4.15). Įpylus 50 ml sočiojo kalio karbonato tirpalo (4.16), nedelsiant pradedamas šalinti iš šaltos suspensijos išsiskyręs amoniakas. Naudojama stipri (maždaug 3 l/min.) oro srovė, išvalyta iš anksto perleidus ją per Drechsel indus, viename iš kurių yra skiestosios sieros rūgšties, o kitame skiestojo natrio hidroksido. Vietoj suslėgto oro reakciją galima atlikti vakuume (naudojant vakuuminį vandens siurblį), jei jungtys įrenginyje yra pakankamai sandarios, oro nepraleidžiančios.

Paprastai amoniakas visiškai pašalinamas per tris valandas.

Nepaisant to, rekomenduojama patikrinti pakeičiant Erlenmeyer kolbą rinktuvą. Baigus rinkti amoniaką, Erlenmeyer kolba atjungiama nuo įrenginio, vamzdelio galas ir Erlenmeyer kolbos sienelės praplaunamos nedideliu distiliuoto vandens kiekiu. Rūgšties perteklius titruojamas standartiniu natrio hidroksido 0,1 N (4.17) tirpalu.

7.5.2. *Tuščiasis bandymas*

Žr. 7.2.3.

7.5.3. *Rezultatų išraiška*

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

kur:

a = titruotojo natrio arba kalio hidroksido 0,1 N tirpalo (4.17) tūris, ml, sunaudotas tuščiajame bandyme, pripylus į įrenginio 300 ml Erlenmeyer kolbą rinktuvą (5.2) 50 ml titruotojo sieros rūgšties 0,1 N tirpalo (4.14),

A = analizei sunaudoto titruotojo natrio arba kalio hidroksido 0,1 N tirpalo (4.17) tūris,

ml,M = analizei paimtoje alikvotinėje dalyje esančio mėginio masė, gramais.

7.6. **Karbamidinis azotas**

7.6.1. *Ureazės metodas*

Į 500 ml matavimo kolbą tikslia pipete pilama tiriamojo tirpalo (7.1) dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 250 mg karbamidinio azoto. Kad nusėstų fosfatai, pilama sočiojo bario hidroksido tirpalo (4.18) tol, kol nuosėdos nebeiškrenta. Tada pridedant 10 % natrio karbonato tirpalo (4.19) pašalinamas bario jonų (ir ištirpusių kalcio jonų) perteklius. Leidžiama nusistoti ir patikrinama, ar iškrito visos nuosėdos. Skiedžiama iki žymės, sumaišoma ir filtruojama per lankstytąjį filtrą. Į įrenginio (5.3) 300 ml Erlenmeyer kolbą pipete supilama 50 ml filtrato. Matuojant pH metru filtrato 2 N druskos rūgštimi (4.20) padidinamas iki pH 3. Tada 0,1 N natrio hidroksidu (4.17), pH padidinamas iki 5,4. Kad karbamidui skylant neišgaruotų amoniakas, Erlenmeyer kolba užkemšama kamščiu, sujungtu su lašinamuoju piltuvu ir maža išlakų gaudykle, kurioje yra tiksliai 2 ml standartinio druskos rūgšties 0,1 N tirpalo (4.21). Per lašinamąjį piltuvą supilama 20 ml karbamido tirpalo (4.22). Laikoma vieną valandą nuo 20 °C iki 25 °C temperatūroje. Pipete įpilama į piltuvą 25 ml standartinio druskos rūgšties 0,1 N tirpalo (4.2), palaukiama, kol jis subėgs į tirpalą, ir piltuvas praplaunamas nedideliu vandens kiekiu. Lygiai taip pat kiekybiškai perpilamas tirpalas iš gaudyklės į *Erlenmeyer* kolboje esantį tirpalą. Matuojant pH-metru rūgšties perteklius titruojamas standartiniu natrio hidroksido 0,1 N tirpalu (4.17) iki pH 5,4.

Pastabos

1. Nusodinus bario hidroksido ir natrio karbonato tirpalais, praskiedžiama iki žymės, perfiltruojama ir kuo greičiau neutralizuojama.

2. Taip pat gali būti titruojama vartojant indikatorių (4.26), bet tada sunkiau stebėti spalvos pasikeitimą.

7.6.2. *Tuščiasis bandymas*

Žr. 7.2.3.

7.6.3. *Rezultatų išraiška*

$$\%\ \mathrm{N}\ (\textit{karbamidinis}) = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M},$$

kur:

a = titruotojo natrio arba kalio hidroksido 0,1 N tirpalo (4.17) tūris, ml, sunaudotas tuščiajam bandymui, atliktam tokiomis pat sąlygomis kaip ir analizė,

A = analizei sunaudoto natrio arba kalio hidroksido 0,1 N tirpalo (4.17) tūris, ml,

M = analizei sunaudotoje alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais.

7.6.4. *Gravimetrinis metodas nusodinant ksanthidroliu*

Į 100 ml laboratorinę stiklinę tikslia pipete supilama tiriamojo tirpalo (7.1) dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 20 mg karbamido. Pridedama 40 ml acto rūgšties (4.11). Minutę maišoma stikline lazdele, po to išlaikoma penkias minutes, kad nusėstų nuosėdos. Filtruojama, nuosėdos praplaunamos keliais mililitrais acto rūgšties (4.11). Į filtratą lašinama 10 ml ksanthidrolio (4.23) nuolat maišant stikline lazdele. Leidžiama pastovėti, kol pradės kristi nuosėdos, tada vėl pamaišoma vieną dvi minutes. Paliekama stovėti pusantros valandos. Filtruojama sumažinus slėgį per filtravimo tiglį, kuris prieš tai buvo išdžiovintas ir pasvertas. Tris kartus perplaunama 5 ml etanoliu (4.28), nesistengiant pašalinti visos acto rūgšties. Filtras su nuosėdomis dedamas į džiovinimo spintą ir valandą kaitinamas 130° C temperatūroje (bet ne aukštesnėje kaip 145° C). Atvėsinamas eksikatoriuje ir pasveriamas.

7.6.5. *Rezultatų išraiška*

$$\%\ \mathrm{N}\ (\textit{karbamidinis}) = \frac{6{,}67 \times m}{M},$$

kur:

m = gautų nuosėdų masė, gramais,

M = analizei paimtoje alikvotinėje dalyje esančio tiriamojo mėginio masė, gramais,

Rezultatas patikslinamas pagal tuščiojo bandymo rezultatus. Biuretas gali būti nustatomas kartu su karbamidiniu azotu be didesnės paklaidos, kadangi pastarojo absoliutus dydis kompleksinėse trąšose būna nedidelis.

7.6.6. *Diferencinis metodas*

Karbamidinis azotas gali būti apskaičiuojamas ir pagal šią lentelę:

Atvejis	Nitratinis azotas	Amoniakinis azotas	Karbamidinis azotas
1	Nėra	Yra	(7.2.4) – (7.5.3)
2	Yra	Yra	(7.3.3) – (7.5.3)

8. REZULTATŲ TIKRINIMAS

Prieš kiekvieną analizę standartiniu tirpalu, turinčiu įvairių azoto formų junginių panašiomis proporcijomis kaip ir tiriamasis mėginys, patikrinama, įrenginių kokybė, veikimas ir taikomo metodo tikslumas. Šis standartinis tirpalas paruošiamas iš titruotųjų, kalio nitrato (4.3), amonio sulfato (4.4) ir karbamido (4.5) tirpalų.

3-ieji metodai

FOSFORAS

3.1 metodas

EKSTRAHAVIMO METODAI

3.1.1 metodas

MINERALINĖSE RŪGŠTYSE TIRPAUS FOSFORO EKSTRAHAVIMAS

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina mineralinėse rūgštyse tirpaus fosforo nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas tik Direktyvos 76/116/EEB I priede išvardytoms fosfatinėms trąšoms.

3. METODO ESMĖ

Trąšose esančio fosforo ekstrahavimas azoto ir sieros rūgščių mišiniu.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

4.1. Sieros rūgštis (d_{20} = 1,84).

4.2 Azoto rūgštis (d_{20} = 1,40).

5. ĮRENGINIAI

Standartinė laboratorinė įranga.

5.1. Bent 500 ml tūrio Kjeldahl kolba arba 250 ml apvaliadugnė kolba su stikliniu vamzdeliu vietoje grįžtamojo kondensatoriaus.

5.2. 500 ml tūrio matavimo kolba.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

2,5 g paruošto mėginio pasveriama 0,001g tikslumu ir suberiama į sausą *Kjeldahl* kolbą.

7.2. **Ekstrahavimas**

Įpilama 15 ml vandens ir išmaišoma, kad susidarytų suspensija. Įpilama 20 ml azoto rūgšties (4.2) ir atsargiai dar įpilama 30 ml sieros rūgšties (4.1).

Po sparčios pradinės reakcijos kolba iš lėto užvirinama ir virinama 30 minučių. Leidžiama atvėsti ir maišant atsargiai įpilama 150 ml vandens. Virinama dar 15 minučių.

Visiškai atvėsintas tirpalas kiekybiškai perpilamas į 500 ml matavimo kolbą. Užpilamas visas tūris, išmaišoma ir filtruojama per sausą rievėtą filtrą, kuriame nėra fosfatų, atskiriant ir išpilant pradinio filtrato dalį.

7.3. **Nustatymas**

Taip gauto tirpalo alikvotinėje dalyje fosforo kiekis nustatomas 3.2 metodu.

3.1.2 metodas

2 % (20 g/l) SKRUZDŽIŲ RŪGŠTYJE TIRPAUS FOSFORO EKSTRAHAVIMAS

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina 2 %. (20 g/l) skruzdžių rūgštyje tirpaus fosforo nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas tik minkštiesiems gamtiniams fosfatams.

3. METODO ESMĖ

Norint atskirti kietuosius gamtinius fosfatus nuo minkštųjų gamtinių fosfatų, skruzdžių rūgštyje tirpus fosforas yra ekstrahuojamas specialiomis sąlygomis.

4. REAGENTAI

4.1. 2 % (20 g/l) skruzdžių rūgštis.

Pastaba

82 ml acto rūgšties (98–100 % koncentracijos; d_{20} = 1,22) praskiedžiama distiliuotu vandeniu, kad būtų penki litrai.

5. ĮRENGINIAI

Standartiniai laboratoriniai įrenginiai.

5.1. 500 ml matavimo kolba (pvz., *Stohmann*).

5.2. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Žr. 1 metodą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

5 g paruošto mėginio pasveriama 0,001g tikslumu ir suberiama į sausą 500 ml *Stohmann* matavimo kolbą (5.1) plačiu kaklu.

7.2. **Ekstrahavimas**

Be perstojo sukant kolbą ranka, pilama 20 ± 1 °C temperatūros skruzdžių rūgšties (4.1), neužpildant apytiksliai 1 cm kolbos kaklelio iki matavimo žymės, po to praskiedžiama iki žymės. Kolba užkemšama guminiu kamščiu, mišinys maišomas apytiksliai 30 minučių rotoriniame maišytuve (5.2) esant 20 ± 2 °C temperatūrai.

Tirpalas filtruojamas per sausą rievėtą filtrą be fosfatų į sausą stiklinį indą, kuriame nėra fosfatų. Atskiriama ir išpilama pradinio filtrato dalis.

7.3. **Nustatymas**

Taip gauto tirpalo alikvotinėje dalyje fosfato kiekis nustatomas 3.2 metodu.

3.1.3 metodas

2 % (20 g/l) CITRINŲ RŪGŠTYJE TIRPAUS FOSFORO EKSTRAHAVIMAS

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina 2 % (20 g/l) citrinų rūgštyje tirpaus fosforo nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas tik tomamilčių rūšims (žr. direktyvos I A priedą).

3. METODO ESMĖ

Fosforas ekstrahuojamas iš trąšų 2 % (20 g/l) citrinų rūgšties tirpalu tam tikromis sąlygomis.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

4.1. 2 % (20 g/l) citrinų rūgšties tirpalas paruoštas iš perkristalintos citrinų rūgšties ($C_6H_8O_7$ H_2O).

Pastaba

Citrinų rūgšties tirpalo koncentracija patikrinama tirpalą titruojant 10 ml standartiniu natrio hidroksido 0,1 N tirpalu, kaip indikatorių naudojant fenolftaleiną.

Jei tirpalas paruoštas teisingai, turėtų būti sunaudojama 28,55 ml standartinio tirpalo.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Analizuojamas tik gerai sumaišytas ir tikrai vienalytis pradinis mėginys. Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

5 g paruošto mėginio pasveriama 0,001g tikslumu ir suberiama į sausą 600 ml kolbą pakankamai plačiu kaklu, kurioje skystis gali būti kruopščiai maišomas.

7.2. **Ekstrahavimas**

Įpilama 500 ± 1 ml 20 ± 1 °C temperatūros citrinų rūgšties. Supilant pirmuosius mililitrus reagento, kolba smarkiai kratoma ranka, kad nesusidarytų gumulai ir kad medžiagos nepriliptų prie šonų. Užkimšus kolbą guminiu kamščiu, maišoma apie 30 minučių rotoriniame maišytuve (5.1) 20 ± 2 °C temperatūroje.

Tirpalas nedelsiant filtruojamas per sausą rievėtą filtrą be fosfatų į sausą stiklinį rinktuvą ir atskiriami ir išpilami pradinio filtrato 20 ml. Filtruojama tol, kol gaunamas fosforui nustatyti reikiamas kiekis filtrato.

7.3. **Nustatymas**

Taip gauto tirpalo alikvotinėje dalyje išekstrahuoto fosforo kiekis nustatomas 3.2 metodu.

3.1.4 metodas

NEUTRALIAME AMONIO CITRATE TIRPAUS FOSFORO EKSTRAHAVIMAS

1. APIMTIS

Šis metodas apibūdina neutraliame amonio titrate tirpaus fosforo nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas visoms trąšoms, kurių tirpumas neutraliame amonio citrate yra nustatytas (žr. Direktyvos 76/116/EEB I priedą).

3. METODO ESMĖ

Fosforas ekstrahuojamas 65 °C temperatūroje naudojant neutralų amonio citrato tirpalą (pH 7) tam tikromis sąlygomis.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

4.1. Neutralus amonio citrato tirpalas (pH 7).

Viename šio tirpalo litre turi būti 185 g perkristalintos citrinų rūgšties, tirpalo savitasis svoris 20 °C temperatūroje turi būti 1,09, o pH 7.

Reagentas paruošiamas taip:

370 g kristalinės citrinų rūgšties ($C_6H_8O_7$ H_2O) ištirpinama apytiksliai 1,5 litro vandens ir tirpalas beveik neutralizuojamas įpylus 345 ml amonio hidroksido tirpalo (28–29 % NH_3). Jei NH_3 koncentracija mažesnė kaip 28 %, pilama atitinkamai didesnė amonio hidroksido tirpalo dalis, o citrinų rūgštis atskiedžiama atitinkamai mažesniu vandens kiekiu.

Tirpalas atvėsinamas ir tiksliai neutralizuojamas, laikant pH-metro elektrodus įmerkus į tirpalą. Nepertraukiamai maišant (mechaniniu maišikliu), po lašą lašinamas 28–29 % koncentracijos amoniakas NH_3 tiksliai iki pH 7 išmatuoto 20 °C temperatūroje. Praskiedžiama iki 2 litrų ir vėl pamatuojama pH. Reagentas laikomas uždarame inde ir reguliariai tikrinamas pH.

5. ĮRENGINIAI

5.1. 2 l tūrio laboratorinė stiklinė.

5.2. pH-metras.

5.3. 200 ml arba 250 ml *Erlenmeyer* kolba.

5.4. 500 ml ir 2000 ml matavimo kolbos.

5.5. Termostatinė vandens vonia, kurioje gali būti nustatyta 65° C temperatūra ir kuri turi tinkamą maišiklį (žr. 8 brėžinį).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

1 g ar 3 g tiriamų trąšų (žr. direktyvos I priedo A ir B dalis) suberiama į 200 ml arba 250 ml *Erlenmeyer* kolbą, kurioje yra 100 ml amonio citrato tirpalo, prieš tai pašildyto iki 65 °C temperatūros.

7.2. **Tirpalo analizė**

Erlenmeyer kolba užkemšama ir pakratoma, kad trąšos nesuliptų į gumulus. Kolba trumpam atkemšama, kad susivienodintų slėgis, ir vėl užkemšama. Kolba įstatoma į vandens vonią, suspensijos temperatūra palaikoma 65 °C ir įstatomas maišiklis (žr. 8 brėžinį). Maišant kolboje esančios suspensijos lygis turi visada būti žemiau vonioje esančio vandens lygio ([1]). Mechaniškai maišant žiūrima, kad mišinys būtų visiškai suspenduotas.

Lygiai po valandos maišymo *Erlenmeyer* kolba išimama iš vandens vonios.

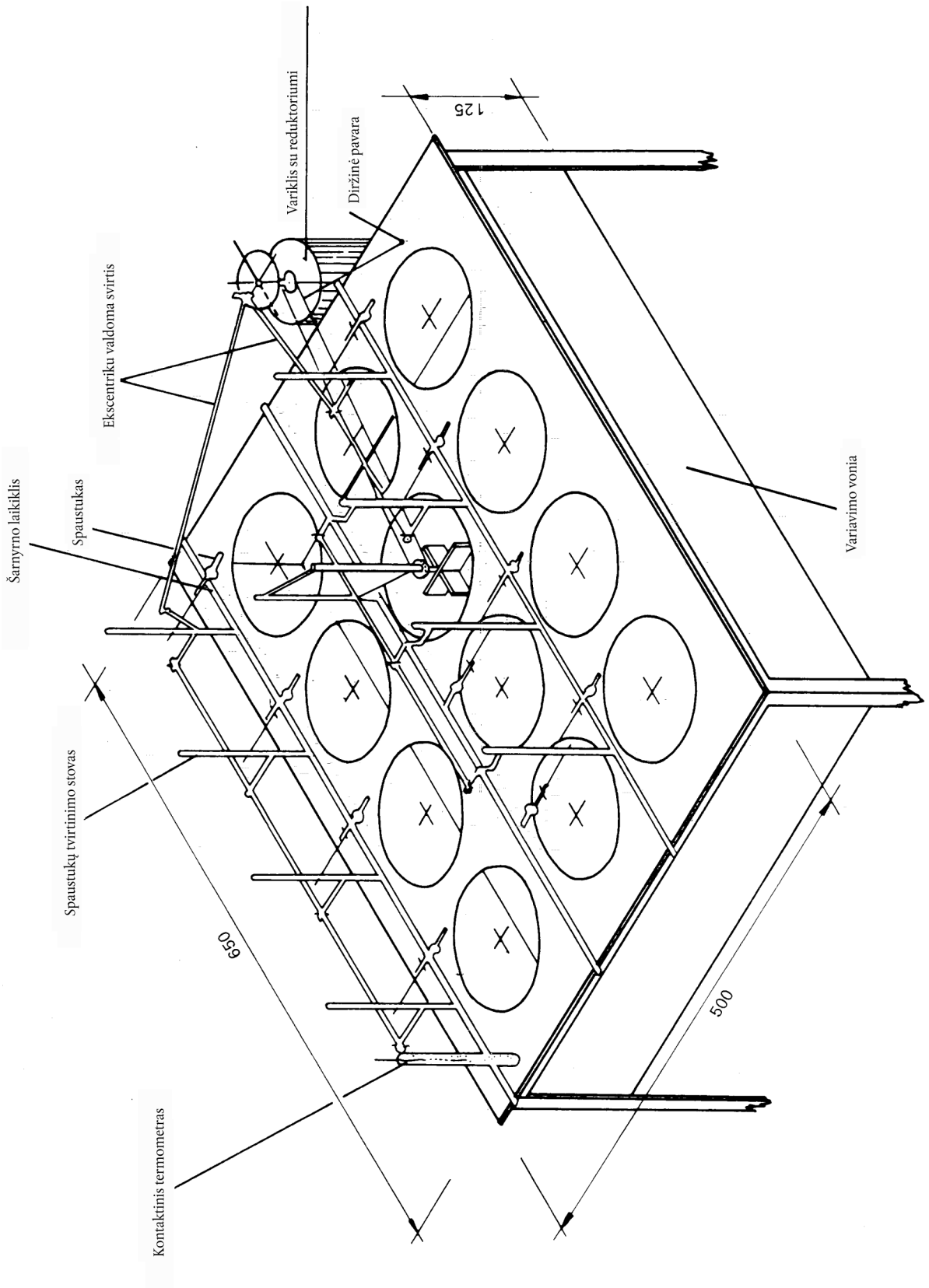
Nedelsiant atvėsinama vandens srovėje iki kambario temperatūros ir kiekybiškai iš *Erlenmeyer* kolbos suspensija perpilama į 500 ml matavimo kolbą, naudojant vandens srovę (plovyklę). Praskiedžiama vandeniu iki žymės. Gerai išmaišoma. Filtruojama per sausą rievėtą, vidutinio tankio filtrą (be fosfatų) į sausą indą, atskiriant ir išpilant pradinio filtrato dalį (apie 50 ml).

Surenkama apytiksliai 100 ml skaidraus filtrato.

7.3. **Nustatymas**

Gautame ekstrakte esantis fosfatas nustatomas 3.2 metodu.

([1]) Jei nėra mechaninio maišiklio, kolbą reikia pakratyti ranka kas penkias minutes.



8 paveikslas

3.1.5 metodas

EKSTRAHAVIMAS ŠARMINIU AMONIO CITRATU

3.1.5.1 metodas

Tirpiojo fosforo ekstrahavimas 65 °C temperatūroje *Petermann* metodu

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina šarminiame amonio citrate tirpaus fosforo nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas tiktai nusodintam dihidratuotam kalcio hidrofosfatui ($CaHPO_4$ $2H_2O$).

3. METODO ESMĖ

Fosforo ekstrahavimas 65 °C temperatūroje naudojant šarminį amonio citrato tirpalą (*Petermann* tirpalą) tam tikromis sąlygomis.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo, kurio savybės tokios pat kaip ir distiliuoto vandens.

4.1. *Petermann* tirpalas.

4.2. Sudėtis

Citrinų rūgštis ($C_6H_8O_7$ H_2O): 173 g/l.

Amoniakas: amoniakinio azoto 42 g/l.

pH tarp 9,4 ir 9,7.

Paruošimas naudojant diamonio citratą

Į 5 000 ml matavimo kolbą pripilama apytiksliai 3 500 ml vandens, ištirpinama 931 g diamonio citrato (molekulinė masė 226,19). Kolba įstatoma į tekančio vandens vonią, maišant atvėsinama ir nedideliais kiekiais pripilama amoniako. Pavyzdžiui, pripilama 502 ml amoniako tirpalo, kurio d_4^{20} = 0,906 ir amoniakinio azoto yra 20,81 % pagal masę. Atvėsinama iki 20 °C temperatūros ir praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. Išmaišoma.

Paruošimas iš citrinų rūgšties ir amoniako

Į 5 000 ml tūrio indą, pripilama apytiksliai 2 500 ml distiliuoto vandens, ištirpinama 865 g citrinų rūgšties monohidrato. Indas įstatomas į ledo vonią ir nepertraukiamai purtant mažais kiekiais per lašinamąjį piltuvą supilamas amoniako tirpalas. Piltuvo kojelė turi būti įmerkta į citrinų rūgšties tirpalą. Pavyzdžiui, pripilama 1 150 ml amoniako tirpalo, kurio d_4^{20} = 0,906 ir amoniakinio azoto yra 20,81 % pagal masę. Atvėsinama iki 20 °C temperatūros, perpilama į 5 000 ml matavimo kolbą ir praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. Išmaišoma.

Amoniakinio azoto kiekis patikrinamas taip

25 ml tirpalo įpilama į 250 ml matavimo kolbą ir praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. Išmaišoma. Amoniakinio azoto kiekis 25 ml šio tirpalo nustatomas 2.1 metodu. Jei tirpalas yra paruoštas tiksliai, sunaudojama 15 ml 0,5 N H_2SO_4.

Jei amoniakinio azoto koncentracija yra didesnė kaip 42 g/l, NH_3 perteklius gali būti išskiriamas inertinių dujų srove arba lėtai šildant tol, kol pH vėl pasidaro 9,7. NH_3 kiekis nustatomas antrą kartą.

Jei amoniakinio azoto koncentracija yra mažesnė kaip 42 g/l, reikia įpilti amoniako tirpalo gramais:

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

arba litrais $V = \frac{M}{0{,}906}$ temperatūroje.

Jei V mažesnis kaip 25 ml, įpilama tiesiai į penkių litrų kolbą, kurioje yra V × 0,173 g miltelinės citrinų rūgšties.

Jei V didesnis kaip 25 ml, patogu pagaminti papildomai litrą reagento tokiu būdu.

Pasveriama 173 g citrinų rūgšties ir ištirpinama 500 ml vandens. Laikantis nurodytų atsargumo priemonių įpilama ne daugiau kaip 225 + V×1206 ml amoniako tirpalo, naudoto penkiems litrams reagento paruošti. Praskiedžiama vandeniu. Išmaišoma.

Taip paruoštas litras reagento sumaišomas su prieš tai paruoštais 4 975 ml.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Vandens vonia, kurioje gali būti palaikoma 65 ± 1 °C temperatūra.

5.2. 500 ml matavimo kolba (pvz., *Stohmann*).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

1 g paruošto mėginio pasveriama 0,001g tikslumu ir suberiama į 500 ml matavimo kolbą (5.2).

7.2. **Ekstrahavimas**

Įpilama 200 ml šarminio amonio citrato tirpalo (4.1). Kolba užkemšama ir mišinys smarkiai maišomas rankiniu būdu, kad nesusidarytų gumulai ir kad medžiagos nepriliptų prie kolbos sienelių.

Kolba įstatoma į 65 °C temperatūros vandens vonią ir pirmą pusvalandį pamaišoma kas penkias minutes. Po kiekvieno pamaišymo ištraukiamas kamštis, kad išsilygintų slėgis. Vandens lygis vonioje turėtų būti aukščiau už tirpalo kolboje lygį. Kolba paliekama 65 °C temperatūros vandens vonioje dar valandą, kas 10 minučių ją pakratant. Kolba atvėsinama iki 20 °C ir tirpalas praskiedžiamas vandeniu iki 500 ml. Išmaišoma ir filtruojama per sausą rievėtą filtrinį popierių be fosfatų, atskiriant ir išpilant pradinio filtrato dalį.

7.3. **Nustatymas**

Gauto tirpalo alikvotinėje dalyje ekstrahuotas fosforas nustatomas 3.2 metodu.

3.1.5.2. metodas

Tirpiojo fosforo ekstrahavimas *Petermann* metodu kambario temperatūroje

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina šaltame amonio citrate tirpaus fosforo nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas tiktai susmulkintiems fosfatams.

3. METODO ESMĖ

Fosforo ekstrahavimas maždaug 20 °C temperatūroje, naudojant tam tikromis sąlygomis šarminį amonio citrato tirpalą (*Petermann* tirpalą).

4. REAGENTAI

Žr. 3.1.5.1 metodą.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Standartiniai laboratoriniai įrenginiai ir 250 ml matavimo kolba (pvz., *Stohmann*).

5.2. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Žr. 1 metodą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

0,001g tikslumu pasveriama 2,5 g paruošto mėginio ir suberiama į 250 ml matavimo kolbą (5.1).

7.2. **Ekstrahavimas**

Įpilamas nedidelis kiekis 20 °C temperatūros *Petermann* tirpalo, maišoma smarkiai pakratant, kad nesusidarytų gumulų ir kad medžiagos nepriliptų prie kolbos sienelių. Praskiedžiama *Petermann* tirpalu iki žymės ir kolba užkemšama guminiu kamščiu.

Dvi valandas maišoma rotoriniame maišytuve (5.2). Nedelsiant filtruojama per sausą rievėtą filtrą, be fosfatų, į sausą indą, atskiriant pirmąją filtrato dalį.

7.3. **Nustatymas**

Gauto tirpalo alikvotinėje dalyje fosforas nustatomas 3.2 metodu.

3.1.5.3. metodas

Joulie šarminiame amonio citrate tirpaus fosforo ekstrahavimas

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina *Joulie* šarminiame amonio citrate tirpaus fosforo nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas visoms paprastosioms ir kompleksinėms fosfatinėms trąšoms, kuriose fosfatas yra aliuminio-kalcio formos junginiuose.

3. METODO ESMĖ

Ekstrahavimas smarkiai plakant su nustatytos sudėties šarminiu amonio citrato tirpalu (jei reikia, pridėjus oksino) maždaug 20 °C temperatūroje.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

4.1. *Joulie* šarminis amonio citrato tirpalas.

Litre šio tirpalo yra 400 g citrinų rūgšties ir 153 g NH_3. Laisvojo amoniako viename tirpalo litre yra apie 55 g. Tirpalas gali būti paruošiamas taikant vieną iš toliau aprašomų metodų.

4.1.1. Į vieno litro matavimo kolbą pripilama apytiksliai 600 ml amoniako (d_{20} = 0,925, t. y. 200 g NH_3 litre), ištirpinama 400 g citrinų rūgšties ($C_6H_8O_7$ H_2O). Citrinų rūgštis dedama po 50–80 g, neleidžiant temperatūrai pakilti virš 50 °C. Praskiedžiama amoniaku iki vieno litro.

4.1.2. Į vieno litro matavimo kolbą, pripilama 300 ml vandens, ištirpinama 432 g diamonio citrato ($C_6H_{14}N_2O_7$). Supilama 440 ml amoniako (d_{20} = 0,925). Praskiedžiama vandeniu iki vieno litro.

Pastaba

Bendrojo amoniako kiekio patikrinimas.

Paimamas 10 ml citrato tirpalo mėginys ir įpilamas į 250 ml kolbą. Pripilama iki viršaus distiliuoto vandens. Iš 25 ml šio tirpalo amoniakinio azoto kiekis nustatomas 2.1 metodu.

1 ml H_2SO_4 0,5 N = 0,008516 g NH_3

Šiomis sąlygomis, reagentas paruoštas tiksliai, jei titruojant jame nustatyto amoniako kiekis yra 17,7–18 ml.

Jei reagentas paruoštas netiksliai, įpilama dar po 4,25 ml amoniako (d_{20} = 0,925) kiekvienam dešimtadaliui mililitro, sudarančio daugiau nei 18 ml.

4.2. Miltelinis 8-hidroksikvinolinas (oksinas).

5. ĮRENGINIAI

5.1. Standartiniai laboratoriniai įrenginiai ir maža stiklinė arba porcelianinė grūstuvė su grūstuvu.

5.2. 500 ml matavimo kolbos.

5.3. 1 000 ml matavimo kolba.

5.4. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

1 g paruošto mėginio pasveriama 0,0005 g tikslumu ir suberiama į mažą grūstuvę. Sudrėkinama apytiksliai dešimčia lašų citrato (4.1) ir labai gerai sutrinama grūstuvu.

7.2. **Ekstrahavimas**

Įpilama 20 ml amonio citrato (4.1) ir sumaišoma, kad būtų pasta, leidžiama apie minutę nusistoti.

Nusistojęs skystis nupilamas į 500 ml matavimo kolbą atskiriant medžiagos daleles, nesusmulkintas po ankstesnio drėkinimo. Į nuosėdas įpilama 20 ml citrato tirpalo (4.1), smulkinama, kaip nurodyta anksčiau, ir skystis nupilamas į matavimo kolbą. Taip kartojama keturis kartus, kad po penkto karto visą produktą būtų galima supilti į kolbą. Sunaudotas bendras citrato kiekis turi būti apie 100 ml.

Laikant virš matavimo kolbos, grūstuvė ir grūstuvas plaunami 40 ml distiliuoto vandens.

Užkimšus kolbą tris valandas maišoma rotoriniame maišytuve (5.4).

Kolba paliekama stovėti 15–16 valandų, po to maišoma tokiomis pat sąlygomis tris valandas. Visos procedūros metu palaikoma 20 ± 2 °C temperatūra.

Praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. Filtruojama sausu filtru, atskiriama ir išpilama pradinio filtrato dalis ir skaidrus filtratas surenkamas į sausą kolbą.

7.3. **Nustatymas**

Gauto tirpalo alikvotinėje dalyje išekstrahuotas fosforas nustatomas 3.2 metodu.

8. PRIEDAS

Naudojant oksiną, šį metodą galima taikyti magnio turinčioms trąšoms. Oksiną naudoti rekomenduojama, kai magnio ir fosforo pentoksido santykis yra didesnis kaip 0,03 (Mg/P_2O_5 > 0,03). Jei taip yra, į analizuojamąjį sudrėkintą mėginį pridedama 3 g oksino. Be to, net ir tada, kai nėra magnio, naudojamas oksinas analizei netrukdo. Tačiau jei yra žinoma, kad magnio nėra, oksino naudoti nebūtina.

3.1.6. metodas

VANDENYJE TIRPAUS FOSFORO EKSTRAHAVIMAS

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina vandenyje tirpaus fosforo nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas visoms trąšoms, įskaitant ir kompleksines trąšas, kuriose reikia nustatyti vandenyje tirpų fosforą.

3. METODO ESMĖ

Ekstrahavimas vandenyje maišant nustatytomis sąlygomis.

4. REAGENTAS

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

5. ĮRENGINIAI

5.1. 500 ml matavimo kolba (pvz., *Stohmann*).

5.2. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

5 g paruošto mėginio pasveriama 0,001 g tikslumu ir suberiama į 500 ml matavimo kolbą (5.1).

7.2. **Ekstrahavimas**

Į matavimo kolbą įpilama 450 ml 20–25 °C temperatūros vandens.

30 minučių maišoma rotoriniu maišytuvu (5.2).

Praskiedžiama vandeniu iki žymės, kratant gerai sumaišoma ir filtruojama per sausą rievėtą filtrą be fosfatų, į sausą indą.

7.3. **Nustatymas**

Gauto tirpalo alikvotinėje dalyje fosforas nustatomas 3.2 metodu.

3.2. metodas

EKSTRAHUOTO FOSFORO NUSTATYMAS

(Gravimetrinis metodas naudojant chinolino fosfomolibdatą)

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina fosforo nustatymo trąšų ekstraktuose procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas visiems trąšų ekstraktams ([1]), norint nustatyti įvairias fosforo formas junginiuose.

3. METODO ESMĖ

Po galimos hidrolizės fosforas rūgštinėje terpėje nusodinamas chinolino fosfomolibdato formoje.

Perfiltravus ir praplovus nuosėdos išdžiovinamos 250 °C temperatūroje ir pasveriamos.

Anksčiau minėtomis sąlygomis tirpale galintys būti junginiai (mineralinės ir organinės rūgštys, amonio jonai, tirpūs silikatai, kt.) visiškai netrukdo, jei nusodinant naudojamas dinatrio molibdato arba amonio molibdato pagrindu paruoštas reagentas.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

4.1. Koncentruota azoto rūgštis (d_{20} = 1,40).

4.2. Reagento paruošimas.

4.2.1. Reagento, kurio pagrindinė sudėtinė dalis yra natrio molibdatas, paruošimas.

A tirpalas: ištirpinama 70 g natrio molibdato dihidrato 100 ml distiliuoto vandens.

B tirpalas: ištirpinama 60 g citrinų rūgšties monohidrato 100 ml distiliuoto vandens ir įpilama 85 ml koncentruotos azoto rūgšties (4.1).

C tirpalas: maišant tirpalas A supilamas į tirpalą B, gaunamas tirpalas C.

D tirpalas: į 50 ml distiliuoto vandens įpilama 35 ml koncentruotos azoto rūgšties (4.1), ir 5 ml ką tik nudistiliuoto chinolino. Šis tirpalas supilamas į tirpalą C, gerai išmaišoma ir paliekama per naktį tamsoje. Po to skiedžiama distiliuotu vandeniu iki 500 ml, vėl išmaišoma ir filtruojama per sukepinamojo stiklo filtrą piltuvą (5.6).

4.2.2. Reagento, kurio pagrindinė sudėtinė dalis yra amonio molibdatas, paruošimas.

A tirpalas: lėtai šildant ir kartas nuo karto pamaišant 300 ml distiliuoto vandens ištirpinama 100 g amonio molibdato.

B tirpalas: ištirpinama 120 g citrinų rūgšties monohidrato 200 ml distiliuoto vandens, įpilama 170 ml koncentruotos azoto rūgšties (4.1).

([1]) Tirpus fosforas mineralinėse trąšose, vandenyje, amonio citrato tirpaluose, 2 % citrinų rūgštyje ir 2 % skruzdžių rūgštyje

C tirpalas: į 70 ml koncentruotos azoto rūgšties (4.1) įpilama 10 ml ką tik nudistiliuoto chinolino.

D tirpalas: lėtai pilamas tirpalas A į tirpalą B. Baigus maišyti, mišinys praskiedžiamas tirpalu C iki vieno litro. Laikoma dvi dienas tamsioje vietoje, paskui filtruojama per sukepinamojo stiklo filtrą piltuvą (5.6).

Šio metodo 4.2.1 ir 4.2.2 punktuose nurodyti reagentai taip pat gali būti naudojami. Abu turi būti laikomi tamsoje, užkimštuose plastikiniuose buteliuose.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Standartiniai laboratoriniai įrenginiai ir plačiakaklė 500 ml Erlenmeyer kolba.

5.2. 10 ml, 25 ml ir 50 ml matavimo pipetės.

5.3. Filtravimo tiglis, kurio akytumas 5–20 μm.

5.4. Biuchner kolba.

5.5. Džiovinimo spinta, kurioje nustatyta 250 ± 10 °C temperatūra.

5.6. Sukepinto stiklo piltuvas, kurio poringumas 5–20 μm.

6. PROCEDŪRA

6.1. **Tirpalo paruošimas analizei**

Pipete paimama trąšų ekstrakto alikvotinė dalis (žr. 2 lentelę), kurioje yra apie 0,01 g P_2O_5, ir supilama į 500 ml Erlenmeyer kolbą. Įpilama 15 ml koncentruotos azoto rūgšties [1] (4.1) ir atskiedžiama vandeniu, kad būtų maždaug 100 ml.

2 lentelė

Fosfatų tirpalų alikvotinių dalių nustatymas

P_2O_5 (%) kiekis trąšose	P (%) kiekis trąšose	Tiriamojo mėginio masė (g)	Skiedimas (iki ml)	Tiriamojo mėginio masė (g)	Skiedimas (iki ml)	Alikvotinės dalys (ml)	Chinolino fosfomolibdato perskaičiavimo koeficientas (F) P_2O_5 (%)	Chinolino fosfomolibdato perskaičiavimo koeficientas (F' P (%)
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] 21 ml, kai tirpale, kurį reikia nusodinti, yra daugiau kaip 15 ml citrato tirpalo (neutralaus citrato, Petermann arba Joulie šarminio citrato).

6.2. **Hidrolizė**

Jei įtariama, kad tirpale yra metafosfatų, ortodifosfatų arba polimetafosfatų, hidrolizė atliekama taip.

Tirpalas Erlenmeyer kolboje užvirinamas palaipsniui keliant temperatūrą su tirpalu ir virinama, kol pasibaigs hidrolizė (paprastai vieną valandą). Kad taškantis ir smarkiai garuojant pradinis tūris nesumažėtų daugiau nei per pusę, reikia įtaisyti grįžtamąjį kondensatorių. Po hidrolizės pripilama distiliuoto vandens tiek, kiek buvo iš pradžių.

6.3. **Filtravimo tiglio svėrimas**

Filtravimo tiglis (5.3) 15 minučių džiovinamas džiovinimo spintoje, kurios temperatūra 250 ± 10 °C temperatūra. Atvėsinamas eksikatoriuje ir pasveriamas.

6.4. **Nusodinimas**

Erlenmeyer kolboje esanti rūgštis šildoma, kol užverda. Tada nepertraukiamai maišant ir po lašą lašinant 40 ml nusodinančiojo reagento (4.2.1 arba 4.2.2 reagentai) [1], prasideda chinolino fosfomolibdato nusodinimas. Erlenmeyer kolba įstatoma į garo vonią ir laikoma 15 minučių, kartais pakratant. Tirpalas gali būti filtruojamas tuoj pat arba atvėsintas.

6.5. **Filtravimas ir plovimas**

Tirpalas filtruojamas vakuumu, nupilant nuo nuosėdų. Iš Erlenmeyer kolbos nuosėdos išplaunamos naudojant 30 ml vandens. Tirpalas nupilamas nuo nuosėdų ir perfiltruojamas. Kartojama penkis kartus. Nuosėdos kiekybiškai sudedamos į filtravimo tiglį plaunant jas vandeniu. Plaunama keturis kartus su 20 ml vandens, kiekvieną kartą prieš pilant vandenį skysčiui leidžiama ištekėti iš tiglio. Nuosėdos gerai išdžiovinamos.

6.6. **Džiovinimas ir svėrimas**

Filtriniu popieriumi nuvaloma tiglio išorė, įdedamas tiglis į džiovinimo krosnį ir laikomas, kol jo svoris 250 °C temperatūroje (5.5) tampa pastovus (paprastai 15 minučių). Atvėsinama eksikatoriuje iki kambario temperatūros ir tuoj pat pasveriama.

6.7. **Tuščiasis bandymas**

Atliekant kiekvieną tyrimą daromas ir tuščiasis bandymas, naudojant tik reagentus ir tirpiklius tokiomis dalimis, kokiomis jie buvo naudojami ekstrahuojant (citrato tirpalas, kt.), ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

6.8. **Patikrinimas**

Atliekama analizė naudojant alikvotinę dalį kalio dihidrofosfato tirpalo, kuriame yra 0,01 g P_2O_5.

[1] Norint nusodinti fosfatų tirpalus, kuriuose yra daugiau kaip 15 ml citrato tirpalo (neutralaus, Petermann arba Joulie), kurie buvo parūgštinti 21 ml koncentruota azoto rūgštimi (žr. 6.1 pastraipos išnašą), naudojama 80 ml nusodiklio.

7. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Jei analizuojant naudojami 2 lentelėje nurodyti mėginiai ir jų praskiesti tirpalai, taikoma ši formulė:

P % trąšose = (A – a) × F'

arba

P_2O_5 % trąšose = (A – a) × F,

kur:

A = chinolino fosfomolibdato masė, gramais,

a = tuščiuoju bandymu gauto chinolino fosfomolibdato masė, gramais,

F ir F' = paskutinėse dviejose 2 lentelės skiltyse nurodyti perskaičiavimo koeficientai.

Jei analizei naudojami mėginiai ir jų skiediniai skiriasi nuo nurodytų 2 lentelėje, yra taikoma tokia formulė:

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

arba

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

kur:

f, f' = chinolino fosfomolibdato perskaičiavimo į P_2O_5 koeficientas = 0,032074, P koeficientas = 0,013984

D = praskiedimo koeficientas,

M = tiriamojo mėginio svoris gramais.

4 metodas

KALIS

4.1. metodas

VANDENYJE TIRPAUS KALIO KIEKIO NUSTATYMAS

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina vandenyje tirpaus kalio nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas visoms Direktyvos 76/116/EEB I priede išvardytoms kalio trąšoms.

3. METODO ESMĖ

Mėginyje esantis kalis ištirpinamas vandenyje. Pašalinus arba surišus medžiagas, galinčias turėti įtakos kiekybės nustatymui, kalis nusodinamas silpnai šarminėje terpėje kalio tetrafenilborato forma.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

4.1. Formaldehidas.

Skaidrus 25–35 % formaldehido tirpalas.

4.2. Kalio chloridas, tinkamas analizėms.

4.3. Natrio hidroksido tirpalas: 10 N.

Svarbu įsitikinti, kad būtų naudojamas tik natrio hidroksidas, kuriame nėra kalio.

4.4. Indikatorinis tirpalas.

90 % etanolyje ištirpinama 0,5 g fenolftaleino ir praskiedžiama iki 100 ml.

4.5. EDTR tirpalas

100 ml matavimo kolboje vandenyje ištirpinama 4 g etilendinitrilotetraacto rūgšties dihidratuotos dinatrio druskos. Praskiedžiama iki žymės ir išmaišoma.

Reagentas laikomas plastikiniame inde.

4.6. Natrio tetrafenilborato tirpalas (NTFB).

480 ml vandens ištirpinama 32,5 g natrio tetrafenilborato, įpilama 2 ml natrio hidroksido tirpalo (4.3) ir 20 ml magnio chlorido tirpalo (100 g $MgCl_2$ $6H_2O$ litrui).

Maišoma 15 minučių ir filtruojama smulkiu bepeleniu filtru.

Reagentas laikomas plastikiniame inde.

4.7. Ploviklis.

Vandeniu atskiedžiama 20 ml NTFB tirpalo (4.6), iki 1 000 ml.

4.8. Bromo vanduo.

Sotusis vandeninis bromo tirpalas.

5. ĮRENGINIAI

5.1. 1 000 ml matavimo kolbos.

5.2. 250 ml laboratorinė stiklinė.

5.3. Filtravimo tigliai, kurių poringumas 5–20 μm.

5.4. Džiovinimo spinta, kurios temperatūra 120 ± 10 °C.

5.5. Eksikatorius.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

Jei yra kalio druskų, mėginys turi būti pakankamai smulkiai sutrinamas, kad būtų gautas analizei tinkamas mėginys. Šie produktai tiriami atsižvelgiant į 1 metodo 6 (a) punktą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

0,001 g tikslumu pasveriama 10 g paruošto mėginio (5 g kalio druskų, kuriose yra daugiau kaip 50 % kalio oksido). Mėginys suberiamas į 600 ml laboratorinę stiklinę, kurioje yra apie 400 ml vandens.

Užvirinus leidžiama virti 30 minučių. Atvėsinus kiekybiškai supilama į 1 000 ml matavimo kolbą, praskiedžiama iki žymės, išmaišoma ir filtruojama į sausą rinktuvę. Atskiriama ir išpilama pradinio filtrato 50 ml (žr. 7.6 punkto procedūros pastabą).

7.2. **Alikvotinės dalies paruošimas nusodinimui**

Filtrato alikvotinė dalis, kurioje yra 25–50 mg kalio (žr. 3 lentelę), paimama pipete ir supilama į 250 ml laboratorinę stiklinę. Jei reikia, praskiedžiama vandeniu iki 50 ml.

Analizė palengvėja, jei įpilama 10 ml EDTR tirpalo (4.5), keli lašai fenolftaleino tirpalo (4.4) ir po lašą įlašinama natrio hidroksido tirpalo (4.3), kol tirpalas pasidarys raudonas. Galiausiai įlašinami dar keli lašai natrio hidroksido, kad susidarytų perteklius (paprastai mėginiui neutralizuoti ir pertekliui užtikrinti pakanka 1 ml natrio hidroksido.)

Didžioji dalis amoniako (žr. 7.6 (b) procedūros pastabą) išgaruoja lėtai virinant 15 minučių.

Jei reikia, skiedžiama vandeniu iki 60 ml tūrio.

Užvirinus tirpalą, laboratorinė stiklinė nebešildoma ir įpilama 10 ml formaldehido (4.1). Įlašinami keli lašai fenolftaleino ir, jei reikia, dar truputį natrio hidroksido, kol tirpalo spalva taps ryškiai raudona. Uždengus laboratorinę stiklinę laikrodiniu stiklu, ji įstatoma į garo vonią ir laikoma joje 15 minučių.

7.3. **Tiglio svėrimas**

Filtravimo tiglis džiovinamas (žr. 5 punktą „Prietaisas“) 120 °C temperatūros džiovinimo krosnyje (5.4), kol jo masė taps pastovi (apie 15 minučių).

Atvėsus eksikatoriuje tirpalas pasveriamas.

7.4. **Nusodinimas**

Laboratorinė stiklinė išimama iš garo vonios, lašas po lašo lašinama 10 ml natrio tetrafenilborato tirpalo (4.6). Tai trunka apie dvi minutes. Prieš filtruojant bent 10 minučių palaukiama.

7.5. **Filtravimas ir plovimas**

Filtruojama vakuumu per pasvertą filtravimo tiglį, laboratorinė stiklinė praplaunama plovimo skysčiu (4.7), tris kartus nuosėdos išplaunamos plovimo skysčiu (iš viso 60 ml plovimo skysčio) ir du kartus su 5–10 ml vandens.

Nuosėdos gerai išdžiovinamos.

7.6. **Džiovinimas ir svėrimas**

Tiglio išorė nušluostoma filtravimo popieriumi. Tiglis su nuosėdomis dedamas į 120 °C temperatūros džiovinimo spintą ir laikomas pusantros valandos. Eksikatoriuje atvėsinamas iki kambario temperatūros ir nedelsiant pasveriamas.

Pastaba apie procedūrą

a) Jei filtrato spalva tamsi, alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 100 mg K_2O, paimama ir pipete įpilama į 100 ml matavimo kolbą, dar įpilama bromo vandens ir užvirinama, kad pasišalintų bromo perteklius. Atvėsinus praskiedžiama iki žymės, perfiltruojama ir kiekybiškai nustatomas filtrato alikvotinėje dalyje esantis kalis.

b) Jei amoniakinio azoto yra nedaug arba jei jo visai nėra, nebūtina virtinti 15 minučių.

7.7. **Mėginių tirpalų alikvotinės dalys ir perskaičiavimo koeficientai**

3 lentelė

4 metodui

K_2O % trąšose kiekis	K % trąšose kiekis	Tiriamojo mėginio masė (g)	Ekstrakto tirpalas (ml)	Praskiesto tirpalo tūris (ml)	Alikvotinė dalis, imama nusodinimui (ml)	Perskaičiavimo koeficientas (F) $\frac{\%\ K_2O}{g\ TPBK}$	Perskaičiavimo koeficientas (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	—		10	131,400	109,060
			arba 50	250	50	131,400	109,060
daugiau kaip 50	daugiau kaip 41,5	5	—	—	10	262,800	218,120
			arba 50	250	50	262,800	218,120

7.8. **Tuščiasis bandymas**

Prieš atliekant kiekvieną tyrimų seriją, atliekamas ir tuščiasis bandymas naudojant reagentus tokiomis dalimis, kokiomis jie buvo naudojami analizei ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.9. **Tikrinamasis bandymas**

Norint patikrinti analizės metodą, nustatomas kalio kiekis vandeninio kalio chlorido tirpalo alikvotinėje dalyje, kurioje ne daugiau kaip 40 mg K_2O.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Jei analizuojant naudojami 3 lentelėje nurodyti mėginiai ir jų praskiesti tirpalai, taikoma ši formulė:

K_2O % trąšose = (A – a) × F

arba

K % trąšose = (A – a) × F',

kur:

A – = mėginio nuosėdų masė, gramais,

a = tuščiuoju bandymu gautų nuosėdų masė, gramais,

F ir F' = perskaičiavimo koeficientai (žr. 3 lentelę).

Jei analizei naudojami mėginiai ir jų praskiesti tirpalai skiriasi nuo nurodytų 3 lentelėje, taikoma ši formulė:

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

arba

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

kur:

f = KTPB (kalio tetrafenilborato) perskaičiavimo į K_2O koeficientas = 0,1314,

f' = KTPB perskaičiavimo į K koeficientas = 0,109,

D = skiedimo koeficientas,

M = tiriamojo mėginio masė, gramais

5 metodas

MAGNIS

5.1. metodas

VANDENYJE TIRPAUS MAGNIO NUSTATYMAS

1. APIMTIS

Šis dokumentas nurodo vandenyje tirpaus magnio nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Tiktai paprastosioms trąšoms, kuriose pagal Direktyvos 76/116/EEB I A priedą yra vandenyje tirpaus magnio.

3. METODO ESMĖ

Magnio tirpalas analizuojamas virinant tiriamąjį mėginį vandenyje.

Pirmą kartą titruojama su Ca + Mg EDTR esant eriochromo juodojo T. Antrą kartą titruojama su Ca EDTR esant kalceino arba chalkonkarboksi rūgšties. Magnio kiekis nustatomas apskaičiuojant skirtumą.

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo.

4.1. Standartinis magnio 0,05 molio tirpalas.

Pasveriama 2,016 g magnio oksido, dvi valandas kaitinama 600 °C temperatūroje. Suberiama į laboratorinę stiklinę, kurioje įpilta 100 ml vandens. Įpilama 120 ml apytiksliai 1 N druskos rūgšties. Oksidui ištirpus, tirpalas kiekybiškai perpilamas į vieno litro matavimo kolbą, praskiedžiama vandeniu iki žymės ir išmaišoma.

Tirpalo koncentracija patikrinama gravimetriškai kaip fosfato.

1ml tirpalo turėtų būti 0,1216 g Mg (= 0,2016 g MgO).

4.2. 0,05 molio EDTR tirpalas.

Pasveriama 18,61 g etilendinitrilotetraacto rūgšties hidratuotos dinatrio druskos ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$ H_2O), įdedama į vieno litro laboratorinę stiklinę ir ištirpinama 600–800 ml vandens. Kiekybiškai perpilama į vieno litro matavimo kolbą, praskiedžiama vandeniu ir išmaišoma. Šis tirpalas patikrinamas standartiniu tirpalu (4.1), paėmus pastarojo 20 ml ir titruojant, kaip aprašyta analizės procedūroje (7.4.1).

1 ml EDTR tirpalo turi atitikti 1,216 mg Mg arba 2,016 mg MgO ir 2,004 mg Ca arba 2,804 mg CaO (žr. 9.1 ir 9.6 punktą).

4.3. Standartinis 0,05 molio kalcio tirpalas.

Pasveriama 5,004 g sauso kalcio karbonato, suberiama į laboratorinę stiklinę su 100 ml vandens. Vis smarkiau maišant įpilama 120 ml maždaug 1 N druskos rūgšties.

Užvirinama, kad išsiskirtų anglies dioksidas, atvėsinama, kiekybiškai perpilama į vieno litro matavimo kolbą, praskiedžiama vandeniu ir išmaišoma. Tirpalas patikrinamas pagal EDTR tirpalą (4.2), kaip aprašyta analizės procedūroje 7.4.2. Viename šio tirpalo mililitre turi būti 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO), jis turi atitikti 1 ml 0,05 molio EDTR tirpalą.

4.4. Kalceino indikatorius.

Grūstuvėje gerai sumaišoma 1 g kalceino su 100 g natrio chlorido. Naudojama 10 mg šio mišinio. Indikatoriaus spalva pasikeičia iš žalios į oranžinę. Titruojama turi būti tol, kol gaunama oranžinė spalva be žalsvo atspalvio.

4.5. Chalkonkarboksi rūgšties indikatorius.

400 mg chalkonkarboksi rūgšties ištirpinama 100 ml metanolio. Naudojami trys šio indikatoriaus lašai. Indikatoriaus spalva pasikeičia iš raudonos į mėlyną. Titruojama turi būti tol, kol gaunama mėlyna spalva be rausvo atspalvio.

4.6. Eriochromo juodojo-T indikatorius.

Ištirpinama 300 mg eriochromo juodojo-T 25 ml propilo alkoholio ir 15 ml trietanolamino mišinyje. Naudojami trys šio tirpalo lašai. Indikatoriaus spalva pasikeičia iš raudonos į mėlyną. Titruojama turi būti tol, kol gaunama mėlyna spalva be rausvo atspalvio. Spalva pasikeičia tik tada, jei yra magnio. Jei reikia, įpilama 0,1 ml standartinio tirpalo (4.1).

Kai yra ir kalcio, ir magnio, EDTR pirmiausia jungiasi su kalciu, o paskui su magniu. Šiuo atveju abu elementai nustatomi kartu.

4.7. Kalio cianidas.

2 % vandeninis KCN tirpalas.

4.8. Kalio hidroksido ir kalio cianido tirpalas.

Vandenyje ištirpinama 280 g KOH ir 66 g KCN, pripilamas vienas litras ir išmaišoma.

4.9. pH 10 buferinis tirpalas.

200 ml vandens ištirpinama 33 g amonio chlorido, įpilama 250 ml amoniako (d = 0,91), pripilama vandens, kad būtų 500 ml, išmaišoma. Reguliariai tikrinama šio tirpalo pH.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Magnetinis arba mechaninis maišiklis.

5.2. pH-metras.

5.3. 500 ml matavimo kolbos.

5.4. 300 ml laboratorinės stiklinės.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys**

Į 500 ml matavimo kolbą įdedami 5 g paruošto mėginio, pasverto 1 mg tikslumu.

7.2. **Tirpalas**

Įpilama apie 300 ml vandens ir pusvalandį virinama. Atvėsus pripilama iki viršaus, išmaišoma ir perfiltruojama.

7.3. **Tikrinamasis bandymas**

Reikia nustatyti kalio kiekį alikvotinėse tirpalo dalyse (4.1) ir (4.3.), kurių Ca ir Mg santykis yra toks pat, kaip ir numanomas jų santykis mėginyje.

Šiam tikslui paimama *(a)* mililitrų standartinio tirpalo (4.3) ir *(b – a)* mililitrų standartinio tirpalo (4.1).

Atliekant mėginio analizę, abiem titravimo atvejais *(a)* ir *(b)* yra naudoto EDTR tirpalo tūris, mililitrais. Ši procedūra yra teisinga tik tuomet, jei standartiniai EDTR, kalcio ir magnio tirpalai yra ekvivalentiški. Jei taip nėra, būtina padaryti pataisymus.

7.4. **Nustatymas**

7.4.1. *Titravimas, kai yra eriochromo juodojo-T*

Į 300 ml laboratorinę stiklinę pipete įlašinama tiriamojo mėginio alikvotinė dalis (7.5) ir atskiedžiama vandeniu, kad būtų maždaug 100 ml. Įpilama 5 ml buferinio tirpalo (4.9). Matuojant pH-metru pH turi būti 10,5 ± 0,1. Įpilama 2 ml kalio cianido tirpalo (4.7) ir trys lašai eriochromo juodojo-T indikatoriaus (4.6). Lengvai pamaišius titruojama EDTR tirpalu (4.2) (9.2, 9.3 ir 9.4). „*b*“ gali būti 0,05 molio EDTR tirpalo tūris, mililitrais.

7.4.2. *Titravimas, kai yra kalceino arba kalkono anglies rūgšties*

Į laboratorinę stiklinę pipete įlašinama tiriamojo mėginio alikvotinė dalis, lygi tai daliai, kuri buvo paimta aukščiau aprašytam titravimui. Atskiedžiama vandeniu, kad būtų maždaug 100 ml. Įpilama 10 ml KOH/KCN tirpalo (4.8) ir indikatoriaus (4.4 arba 4.5). Lengvai pamaišoma ir titruojama EDTR tirpalu (9.2, 9.3 ir 9.4). „*a*“ gali būti 0,05 molio EDTR tirpalo tūris, mililitrais.

7.5. **Alikvotinės dalys, paimamos kaip mėginys analizei**

Trąšų rūšis	Alikvotinė dalis, imama kaip mėginys kiekvienam titravimui (ml)	Vienoje alikvotinėje dalyje esančio mėginio kiekis (g)
Kalcio ir magnio nitratas	20	0,200
Magnio amonio sulfatas- nitratas	50	0,500
Neišgryninto kalio druskos	25	0,250
Kalio magnio chloridas	25	0,250
Kalio ir magnio sulfatas	25	0,250

Pastaba

1. Visų šių trąšų tiriamasis mėginys yra 5 g, o bendras analizuojamo tirpalo tūris yra 500 ml.

2. Titruojant su eriochromu juoduoju-T, titravimams negalima EDTR imti daugiau kaip 25 ml, antraip alikvotinės dalies tūrį reikės sumažinti.

   Tačiau pastarąjį galima ir padidinti.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

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

arba

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

kur:

T = EDTR tirpalo koncentracija,

T' = EDTR tirpalo koncentracija.

Jei jis yra lygiai 0,05 M, tai T lygus 0,2016 g MgO arba T' lygus 0,1216 g Mg.

M = alikvotinėje dalyje (7.5) esančio mėginio svoris, gramais.

9. PASTABOS

9.1. Kompleksometrinėse analizėse EDTR metalo stechiometrinis santykis visada yra 1: 1, nepriklausomai nuo to, koks metalo valentingumas, nors EDTR yra keturvalentis. Todėl EDTR titravimo tirpalas ir standartiniai tirpalai bus moliniai ir nenormalūs.

9.2. Kompleksometriniai indikatoriai dažnai būna jautrūs orui ir titruojant tirpalai gali pašviesėti. Tada reikia pridėti vieną ar du indikatoriaus lašus. Šis poveikis pastebimas, kai naudojamas eriochromo juodasis ir kalkono anglies rūgštis.

9.3. Metalo indikatoriaus kompleksai kartais būna palyginti pastovūs ir gali prireikti šiek tiek laiko, kol spalva pasikeis.

Todėl paskutiniai EDTR lašai turi būti lašinami lėtai, įsitikinus, kad spalvos pasikeitimo momentas dar nepraėjo, įpylus 0,05 molio magnio tirpalo (4.1) arba kalcio tirpalo (4.3).

Tai ypač būdinga eriochromo-magnio kompleksui.

9.4. Indikatoriaus spalvos pasikeitimą reikia stebėti ne iš viršaus, bet horizontaliai per tirpalą ir pastačius laboratorinę stiklinę baltame fone gerai apšvietoje vietoje.

Spalvos pasikeitimą taip pat galima lengvai stebėti padėjus laboratorinę stiklinę ant matinio stiklo padėklo, apšviesto iš apačios (25 vatų lempa).

9.5. Atliekantis analizę chemikas turi turėti patyrimo. Jis turi stengtis, be kita ko, stebėti standartinių tirpalų spalvos pasikeitimą (4.1 ir 4.3).

Patariama, kad bandymus visada atliktų tas pats chemikas.

9.6. Naudojant garantuotos koncentracijos EDTR tirpalą (pavyzdžiui, *Titrisol* arba *Normeks*), galima lengviau patikrinti standartinių tirpalų molinę ekvivalentų koncentraciją (4.1, 4.2 ir 4.3).

6 metodas

CHLORAS

6.1 metodas

CHLORIDŲ NUSTATYMAS, KAI NĖRA ORGANINIŲ MEDŽIAGŲ

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina chlorido nustatymo, kai nėra organinių medžiagų, procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Šis metodas taikomas visoms trąšoms, kuriose nėra organinių medžiagų.

3. METODO ESMĖ

Ištirpinti vandenyje chloridai nusodinami rūgštinėje terpėje sidabro nitrato standartinio tirpalo pertekliumi. Perteklius titruojamas amonio tiocianato tirpalu, esant geležies amonio sulfato (*Volhard* metodas).

4. REAGENTAI

Distiliuotas arba demineralizuotas vanduo be chloridų.

4.1. Nitrobenzenas arba dietileteris.

4.2. Azoto rūgštis: 10 N. ’

4.3. Indikatorinis tirpalas.

Vandenyje ištirpinama 40 g geležies amonio sulfato $Fe_2(SO4)_3$ $(NH4)_2SO_4$ 24 H_2O ir praskiedžiama iki vieno litro.

4.4. Standartinis sidabro nitrato tirpalas: 0,1 N.

4.5. Standartinis amonio tiocianato tirpalas: 0,1 N.

Paruošimas.

Kadangi ši druska yra higroskopinė ir džiovinant gali skilti, patariama pasverti jos apie 9 g, ištirpinti vandenyje ir praskiesti iki vieno litro. 0,1 N tirpalo koncentracija patikslinama titruojant su 0,1 N $AgNO_3$.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Rotorinis maišytuvas (nuo 35 aps./min. iki 40 aps./min.).

5.2. Biuretės.

5.3. 500 ml matavimo kolba.

5.4. 250 ml *Erlenmeyer* kolba.

6. MĖGINIO PARUOŠIMAS

Mėginys ruošiamas pagal 1 metode aprašytą procedūrą.

7. PROCEDŪRA

7.1. **Mėginys ir tiriamojo tirpalo paruošimas**

5 g 0,001 g tikslumu pasverto mėginio suberiama į 500 ml matavimo kolbą ir įpilama 450 ml vandens. Rotoriniame maišytuve (5.1) maišoma pusvalandį, praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki 500 ml, išmaišoma ir filtruojama į laboratorinę stiklinę.

7.2. **Nustatymas**

Paimama filtrato alikvotinė dalis, kurioje yra ne daugiau kaip 0,150 g chlorido, pavyzdžiui, 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) arba 100 ml (1 g). Jei paimtas mėginys yra mažesnis kaip 50 ml, reikia pripilti distiliuoto vandens, kad būtų 50 ml.

Įpilama 5 ml azoto rūgšties 10 N (4.2), 20 ml indikatorinio tirpalo (4.3) ir du lašai standartinio amonio tiocianato tirpalo (pastarojo reagento lašinama su biurete, sugraduota nuo nulinės padalos).

Biurete pilama standartinio sidabro nitrato tirpalo (4.4), kol bus gautas 2–5 ml perteklius. Dar įpilama 5 ml nitrobenzeno arba 5 ml dietilo eterio (4.1) ir gerai pakratoma, kad sukibtų nuosėdos. Sidabro nitrato perteklius titruojamas amonio tiocianatu 0,1 N (4.5), kol atsiranda rausvai ruda spalva, kuri išlieka ir kolbą lengvai pakračius.

Pastaba

Nitrobenzenas arba dietilo eteris (bet dažniausiai nitrobenzenas) stabdo sidabro chlorido reakciją su tiocianato jonais. Todėl spalva ryškiai pasikeičia.

7.3. **Tuščiasis bandymas**

Tokiomis pat sąlygomis atliekamas tuščiasis bandymas be mėginio ir į gautą rezultatą atsižvelgiama apskaičiuojant galutinį rezultatą.

7.4. **Tikrinamasis bandymas**

Naudojant šviežiai paruošto kalio chlorido tirpalo alikvotinę dalį, kurioje būtų žinomas 100 mg chlorido kiekis, prieš analizę patikrinama, ar metodas tikslus.

8. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Analizuojant nustatyto chlorido kiekis mėginyje išreiškiamas procentais.

Chlorido (Cl) kiekis procentais apskaičiuojamas pagal šią formulę:

$$\text{Chloras } (\%) = 0{,}003546 \times \frac{(V_Z - V_{CZ}) - (V_a - V_{ca}) \times 100}{M},$$

kur:

V_z = sidabro nitrato 0,1 N tūris, ml,

V_{cz} = tuščiajam bandymui naudoto 0,1 N sidabro nitrato tūris, ml,

V_a = 0,1 N amonio tiocianato tūris, ml,

V_{ca} = tuščiajam bandymui naudoto 0,1 N amonio tiocianato tūris, ml,

M = paimto mėginio (7.2) masė, gramais.

7 metodas

SUTRYNIMO SMULKUMAS

7.1. metodas

SUTRYNIMO SMULKUMO NUSTATYMAS (SAUSUOJU BŪDU)

1. APIMTIS

Šis dokumentas nurodo sutrynimo smulkumo nustatymo sausuoju būdu procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Visoms EEB trąšoms, kurioms nustatyti sutrynimo smulkumo reikalavimai, naudojant 0,63 mm ir 0,16 mm akučių sietus.

3. METODO ESMĖ

Sijojant mechaniškai purtomu sietu nustatomas produkto, kurio granulės didesnės kaip 0,63 mm ir kurio vienos granulės dydis yra nuo 0,16 iki 0,63 mm, kiekis ir apskaičiuojamas sutrynimo smulkumas procentais.

4. ĮRENGINIAI

4.1. Mechaninis sieto kratytuvas.

4.2. Standartiniai sietai (20 cm skersmens ir 5 cm aukščio) su 0,16 mm ir 0,63 mm akutėmis.

5. PROCEDŪRA

0,05 g tikslumu pasveriama 50 g medžiagos. Abu sietai ir rinktuvas pritvirtinamas prie kratytuvo (4.1), sietas su didesnėmis akutėmis dedamas viršuje. Į jį suberiamas tiriamasis mėginys. Sijojama 10 minučių ir susemiamos apačioje susikaupusios išsijos. Kratytuvas vėl įjungiamas ir po minutės patikrinama, ar per šį laiką išsijų apačioje nesusikaupė daugiau kaip 250 mg. Taip sijojama po minutę keletą kartų, kol susikaupusių išsijų bus mažiau nei 250 mg. Atskirai pasveriamos abiejų sietų išsijos.

6. REZULTATŲ IŠRAIŠKA

Mėginio, naudojant sietą su 0,63 mm akutėmis, smulkumas % = $(50 - M_1) \times 2$.

Mėginio, gauto naudojant sietą, kurio akučių dydis – 0,16 mm, smulkumas % = $(50 - (M_1 + M_2)) \times 2$.

kur:

M_1 = išsijų siete su 0,63 mm akutėmis, masė, gramais,

M_2 = išsijų siete su 0,16 mm akutėmis, masė, gramais.

Sietu su 0,63 mm akutėmis išsijota dalis jau buvo pašalinta.

Rezultatai skaičiuojant suapvalinami iki artimiausio vieneto.

7.2. metodas

MINKŠTŲJŲ (KALKINIŲ) GAMTINIŲ FOSFATŲ SUTRYNIMO SMULKUMO NUSTATYMAS

1. APIMTIS

Šis dokumentas apibūdina minkštųjų (kalkinių) gamtinių fosfatų sutrynimo smulkumo nustatymo procedūrą.

2. TAIKYMO SRITIS

Metodas taikomas minkštiesiems gamtiniams fosfatams.

3. METODO ESMĖ

Jei mėginių dalelės yra smulkios, jos gali sukibti ir apsunkinti sausąjį sijojimą. Dėl to mėginiai dažniausiai yra košiami.

4. REAGENTAS

Natrio heksametafosfato tirpalas: 1 %.

5. ĮRENGINIAI

5.1. Standartiniai sietai (20 cm skersmens ir 5 cm aukščio) su 0,063 ir 0,125 mm dydžio akutėmis. Rinktuvai.

5.2. 20 cm skersmens stiklinis piltuvas, ' uždėtas ant stovo.

5.3. 250 ml laboratorinės stiklinės.

5.4. Džiovinimo spinta.

6. PROCEDŪRA

6.1. **Mėginio paruošimas**

50 g medžiagos pasveriama 0,05 g tikslumu. Abi sieto pusės nuplaunamos vandeniu ir sietas su 0,125 mm akutėmis dedamas po sietu su 0,063 mm akutėmis.

6.2. **Analizės procedūra**

Tiriamasis mėginys suberiamas į viršutinį sietą. Košiama silpna šalto vandens srove (gali būti naudojamas vanduo iš čiaupo) tol, kol nubėgęs per sietą vanduo bus praktiškai skaidrus. Reikia nustatyti tokią vandens srovę, kad apatinis sietas niekada neprisipildytų vandens.

Kai nuosėdų kiekis viršutiniame siete beveik nebesikeičia, šis sietas nuimamas ir uždedamas ant rinktuvo.

Dar kelias minutes košiama per žemiau padėtą sietą, kol nubėgęs per sietą vanduo bus beveik skaidrus.

Sietas su 0,125 mm akutėmis uždedamas ant sieto su 0,063 mm akutėmis. Nuokošos iš rinktuvo suberiamos į viršutinį sietą ir vėl košiama po silpna vandens srove, kol vanduo vėl taps beveik skaidrus.

Piltuvu kiekybiškai supilamos abiem atvejais susidariusios nuokošos į skirtingas laboratorines stiklines. Laboratorinės stiklines pripilamos vandens ir nuosėdos suspenduojamos. Paliekama stovėti apie minutę, dekantuojama ir nupilama kuo daugiau vandens.

Laboratorinė stiklinė padedama dviem valandoms į įkaitintą iki 150 °C temperatūros džiovinimo spintą.

Leidžiama atvėsti, šepetėliu atskiriamos sausos liekanos ir pasveriamos.

7. REZULTATO PATEIKIMAS

Apskaičiuoti rezultatai suapvalinami iki artimiausių vienetų.

Mėginio, gauto naudojant sietą su 0,125 mm akutėmis, smulkumas % = $(50 - M_1) \times 2$.

Mėginio, gauto naudojant sietą su 0,063 mm akutėmis, smulkumas % = $(50 - (M_1+M_2)) \times 2$,

kur:

M_1 = nuokošų siete su 0,125 mm akutėmis masė, gramais,

M_2 = nuokošų siete su 0,063 mm akutėmis masė, gramais.

8. PASTABOS

Jei po sijojimo pastebima gumulų, bandymas turi būti atliekamas dar kartą taip.

Maišant lėtai pilama 50 g mėginio į vieno litro kolbą, kurioje yra 500 ml natrio heksametafosfato tirpalo. Kolba užkemšama ir smarkiai pakratoma, kad suirtų gumulai. Visa suspensija perpilama į viršutinį sietą ir kolba gerai išplaunama. Bandymas tęsiamas kaip nurodyta 6.2 punkte.